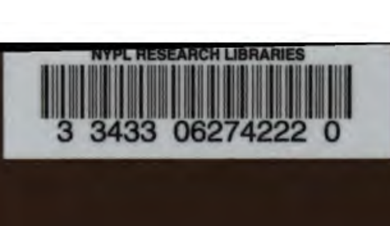
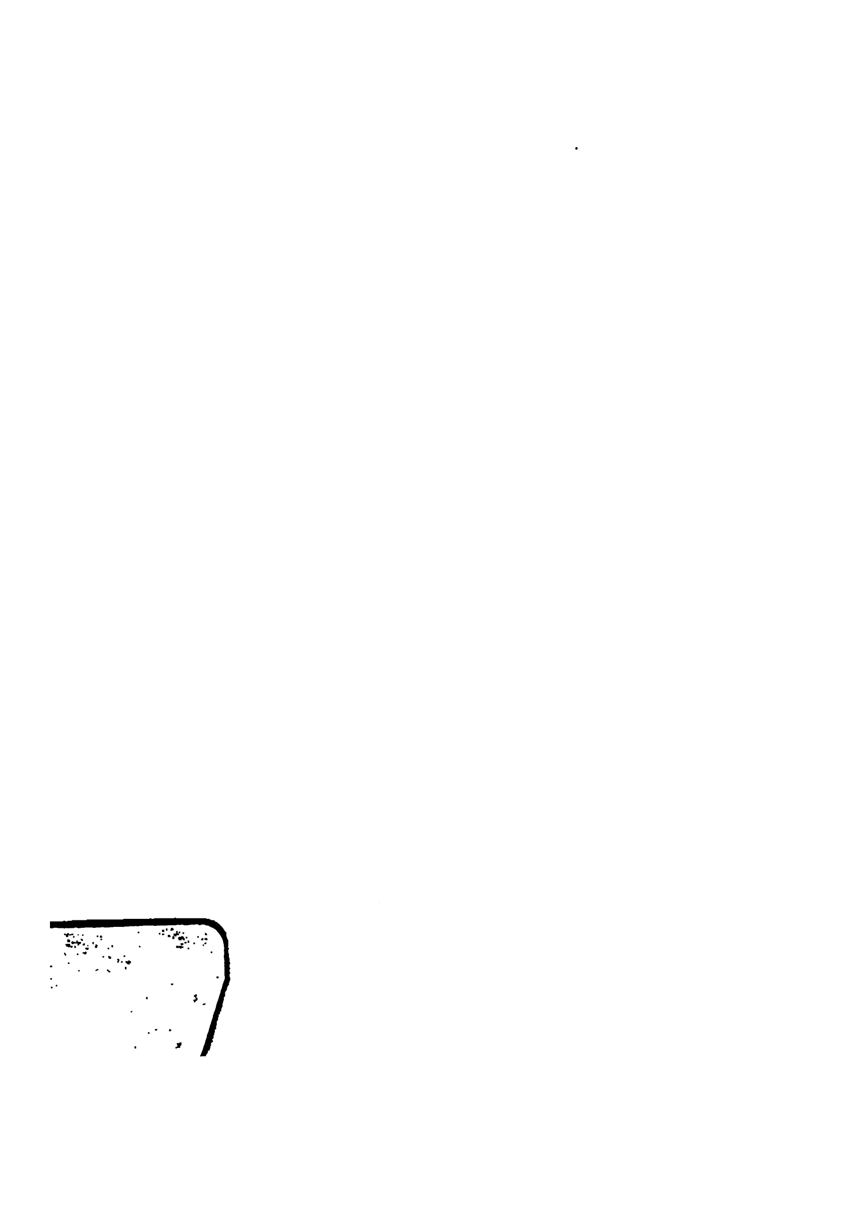

NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06274222 0





ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

QUATRIÈME SÉRIE.

1865.

Paris. — Imprimerie de Gauthier-Villars, successeur de Mallet-Bachelier,
rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, PELOUZE,
BOUSSINGAULT, REGNAULT,

AVEC LA COLLABORATION DE

MM. WURTZ ET VERDET.

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME VI.

PARIS,

VICTOR MASSON ET FILS, LIBRAIRES,

PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE.

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,

RUE DE SEINE-SAINT-GERMAIN, 10, PRÈS L'INSTITUT.

1865

TABLE DES MATIÈRES.

TOME VI. (4e SÉRIE.)

Pages.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE

PUBLIÉS A L'ÉTRANGER,

PAR M. WURTZ.

Pages.

PLANCHES.

Pl. I. — Recherches sur l'influence des éléments électro-négatifs sur le spectre des métaux. — Sur le développement d'électricité qui résulte du frottement des métaux et des corps isolants.

Pl. II. — Recherches sur les solutions salines saturées.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME SIXIÈME. (4e SÉRIE.)

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES

SUR L'INFLUENCE

DES ÉLÉMENTS ÉLECTRO-NÉGATIFS

SUR LE SPECTRE DES MÉTAUX;

PAR M. É. DIACON,
Docteur ès Sciences.

La méthode d'analyse fondée par MM. Kirchhoff et Bunsen sur l'observation des spectres a donné des résultats si remarquables, que son utilité dans les recherches chimiques ne saurait être contestée. Toutefois, le principe sur lequel elle repose n'est vrai que pour des circonstances déterminées. Il résulte, en effet, des expériences de M. A. Mitscherlich (1) et de mes propres observations (2), que les diverses combinaisons d'un métal n'ont pas un spectre identique. Je me propose de réunir dans ce travail les expériences qui m'ont permis de constater l'influence de l'élé-

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CXVI.

(2) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LVI; *Extraits des Procès-verbaux de l'Académie des Sciences et Lettres de Montpellier*, avril et juillet 1863 et janvier 1864. J'avais donné dans ces diverses Notes les principaux résultats contenus dans le présent Mémoire, qui a été présenté comme Thèse de Chimie, le 12 mai 1864, à la Faculté des Sciences de Montpellier.

ment électro-négatif sur les radiations émises par différen sels d'un même métal.

Avant d'exposer les résultats que j'ai obtenus, je rappellerai rapidement les recherches dont les spectres des métaux ont été l'objet. Les premières indications un peu précises paraissent dues à J. Herschel, qui décrit sommairement en 1822 les spectres des flammes colorées par des sels de chaux, de strontiane et de cuivre (1). Quatre ans après (2), M. F. Talbot montre que la flamme de l'alcool dilué, déjà indiquée comme monochromatique par M. D. Brewster (3), donne une lumière jaune bien plus intense quand on sature ce liquide de sel marin, et regarde les rayons rouges émis par les sels de potasse comme aussi caractéristiques pour ces sels que les rayons jaunes pour les sels de soude. Le même auteur assure même, dans un travail plus récent (4), que, malgré la ressemblance des colorations communiquées à la flamme par la strontiane et la lithine, il les distingue sûrement par l'emploi du prisme.

M. Wheatstone étudie, en 1835, la composition de la lumière produite par le passage de l'étincelle, et démontre que les raies lumineuses dont se compose son spectre varient avec la nature des électrodes et sont dues à la volatilisation du métal employé (5). Plusieurs années après, M. A. Miller reprend l'étude des spectres des flammes colorées, et décrit avec beaucoup de détails les apparences observées avec un grand nombre de sels métalliques (6).

En 1849, M. Foucault, dans un travail où il signale l'absorption produite par l'arc voltaïque sur les rayons solaires qui le traversent, se demande si la double raie bril-

---

(1) *Edinburgh Philosophical Transactions*, 1822.
(2) *Brewster's Journal of Science*, t. V, 1826.
(3) *Edinburgh Philosophical Transactions*, 1822.
(4) *Philosophical Magazine*, t. IV; 1834.
(5) *Report of the British Association for the advancement of Science*, 1835.
(6) *Philosophical Magazine*, t. XXVII; 1845.

ıte jaune que présente le spectre électrique n'est pas due une substance présente dans tous nos conducteurs (1). Peu après, Masson décrit les spectres donnés par différents métaux employés comme électrodes (2); ses spectres sont plus compliqués que ceux de Wheatstone et présentent des lignes communes à tous les métaux. M. Angstrœm (3) et M. Alter (4) en donnent bientôt la raison, en montrant que Masson attribue aux métaux des raies dues à l'atmosphère rendue incandescente par l'emploi d'appareils à forte tension.

M. Swan étudie peu après (5) le spectre des flammes des composés hydrogénés du carbone, et signale l'extrême sensibilité de la réaction du sodium, en démontrant qu'une quantité de solution contenant $\frac{1}{2500000}$ de grain de ce métal donne encore une ligne jaune très-visible. Cette expérience lui permet d'expliquer la présence de cette raie brillante dans tous les spectres, par les petites quantités de sel marin que l'atmosphère tient en suspension ou qui sont déposées à la surface des corps; il avait, dans un travail antérieur, recommandé l'emploi d'un collimateur à fente. L'année suivante, M. Plücker décrit dans une série de Mémoires (6) les spectres des gaz raréfiés rendus incandescents par l'étincelle d'un appareil d'induction. Enfin, M. Van der Willigen confirme (7) l'explication donnée par M. Angstrœm pour les lignes communes à tous les spectres de Masson, et remarque que les solutions de certains sels, placées aux extrémités d'électrodes de platine, font apparaître dans le spectre de l'étincelle les raies caractéristiques des métaux qui les constituent.

---

(1) *L'Institut*, 1849.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXI et XLV.
(3) *Philosophical Magazine*, 1855.
(4) *Sillimann's Journal*, t. XVIII et XIX.
(5) *Edinburgh Philosophical Transactions*, t. XXI; 1857.
(6) *Poggendorff's Annalen*, t. CIII, CIV, CV et CVII.
(7) *Poggendorff's Annalen*, t. CVI.

Tels sont les principaux résultats des travaux qui ont précédé le Mémoire de MM. Kirchhoff et Bunsen. La spécificité du spectre des métaux y est admise presque dès les premiers essais : M. Talbot, en 1826 et 1836 (1); M. Herschel, en 1827 (2); M. Wheatstone, en 1835; M. l'abbé Moigno, en 1850 (3), etc., font successivement remarquer l'importance de l'observation des raies comme moyen d'analyse. Toutefois, rien de suffisamment pratique n'avait été indiqué lorsque MM. Kirchhoff et Bunsen proposèrent (4) un appareil commode, désignèrent les raies les plus sensibles et les plus caractéristiques des métaux alcalins et alcalino-terreux, et montrèrent combien l'analyse spectrale pouvait être féconde en résultats par la découverte de deux nouveaux corps simples, le cœsium et le rubidium. Ce nouveau mode de recherches ne devait pas tarder à donner de nouvelles preuves de son utilité. Bientôt après, en effet, M. W. Crookes (5) découvrit l'existence d'un troisième corps simple, le thallium, dont M. Lamy a fait une monographie si remarquable (6); l'indium vient d'être signalé par MM. Reich et Ritter (7).

Les spectres décrits par MM. Kirchhoff et Bunsen répondaient aux apparences observées dans la flamme de la lampe à gaz avec un faible grossissement. Sous l'influence d'une température plus élevée, par une dispersion ou une amplification plus grande, de nouvelles raies pouvaient apparaître, des raies représentées comme simples pouvaient être dédoublées; mais, à part ces changements, le spectre d'un métal était, pour ces physiciens, réellement spécifi-

(1) *Philosophical Magazine*, t. IX; 1836.
(2) *Encyclopédie métrop.* (LUMIÈRE).
(3) *Répertoire d'optique moderne*, t. III.
(4) *Poggendorff's Annalen*, t. CX.
(5) *Chemical News*, mars et mai 1861.
(6) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LIV et LV; 1862.
(7) *Journal für praktische Chemie*, 1863.

que, quelle que fût la combinaison volatile dans laquelle il était engagé. Un de ces métaux, le sodium, présentait la séduisante exception de n'émettre qu'une espèce de lumière; le thallium vint donner plus tard un second exemple de monochromatisme. Nous avons démontré, M. Wolf et moi (1), qu'il suffit de volatiliser le sodium dans une flamme suffisamment chaude pour qu'il présente un spectre assez complexe; M. Mascart (2) et M. A. Miller (3) ont fait voir que, dans l'étincelle électrique, il en est de même pour le thallium. M. A. Miller, ainsi que M. Mascart (4), au moyen de la photographie, M. G. Stokes par les phénomènes de fluorescence, ont donné de nouvelles preuves de la complication des spectres métalliques. Enfin, plusieurs expérimentateurs ont montré, en employant des spectromètres à plusieurs prismes, que certaines raies considérées comme simples sont réellement multiples.

Bien d'autres recherches ont été faites depuis la publication de la méthode de Kirchhoff et Bunsen, mais je me bornerai à citer les travaux suivants, qui se rapportent plus spécialement à la question de la spécificité des spectres : ce sont les expériences de MM. Plücker et Hittorff sur les changements causés dans le spectre de l'azote et du soufre par de grandes variations de tension électrique, les modifications observées par M. Robinson dans les spectres électriques des mélanges gazeux, et surtout les recherches de M. A. Mitscherlich sur les spectres des chlorures volatilisés dans une flamme saturée d'acide chlorhydrique.

I.

Dans une série de recherches spectrométriques faites sur

---

(1) *Revue des Sociétés savantes*, 1862, et *Mémoires de l'Académie des Sciences et Lettres de Montpellier*, 1862.

(2) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LVI; 1863.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXIX; 1863.

(4) *Revue des Sociétés savantes*, 1862.

un grand nombre d'eaux minérales (1), j'avais remarqué certaines apparences qui m'engagèrent à étudier avec soin le spectre du baryum en présence des sels de chaux ou de strontiane. Non-seulement j'observai dans des conditions très-favorables des lignes pâles non indiquées pour ces corps, mais encore je fus frappé du changement remarquable que subissait le spectre du baryum, lorsque j'introduisais dans la même flamme une perle de chlorure de calcium. Ce phénomène, consistant dans le plus grand éclat acquis par certaines raies vertes du baryum, me parut si étrange, à une époque (février 1862) où il était complétement admis que pour un mélange les spectres se superposaient sans s'influencer, que je voulus en rendre témoins MM. Chancel et Wolf, professeurs à la Faculté des Sciences de Montpellier. L'observation d'une bande verte, pâle et mal définie, que présente quelquefois le spectre du calcium et qui coïncide assez bien avec la deuxième des raies vertes du baryum, me conduisit à croire à un phénomène d'absorption; la diminution d'intensité qu'aurait éprouvée cette raie pouvait en effet produire la sensation d'un plus grand éclat dans les raies suivantes. Mais toutes les expériences ne me donnèrent que des résultats négatifs; le phénomène ne se produisait que lorsque les deux perles étaient dans la même flamme et assez rapprochées. Dès lors, il fallait bien admettre qu'en dehors des phénomènes d'absorption, deux corps peuvent agir l'un sur l'autre, de manière à modifier plus ou moins profondément leur spectre. Les apparences signalées plus haut ne se présentant pas lorsque je substituais au chlorure des combinaisons même volatiles de calcium, j'acquis bientôt la certitude qu'on ne pouvait les rapporter aux métaux eux-mêmes. Restait donc l'action que le chlorure de calcium ou le chlore dégagé pendant l'oxyda-

---

(1) Diacon et Moitessier, *Montpellier médical*, décembre 1861 et janvier 1862.

tion assez rapide de ce métal dans la flamme du gaz pouvait avoir sur le baryum. L'exécution de recherches que je devais faire dans un tout autre but devait me permettre de trancher la question.

Beaucoup de métaux dont les chlorures sont volatils ne donnent pas de spectres dans la flamme de la lampe à gaz; il était rationnel de croire que la rapide décomposition éprouvée par ces chlorures dans une flamme oxydante en était la principale cause, et qu'il n'en serait plus ainsi, du moins pour plusieurs d'entre eux, si la température intervenait. Cest ce que j'espérais réaliser en les plaçant dans une flamme chlorurante, obtenue par la combustion vive de l'hydrogène par le chlore. Mes premières expériences me parurent en effet confirmer ces prévisions, mais le chlore en excès et l'acide chlorhydrique formé rendaient les observations si pénibles, que je dus me déterminer à chercher une disposition convenable avant de continuer ces recherches.

L'appareil auquel je donnai la préférence après quelques essais satisfaisait assez bien au but que je m'étais proposé, soit en absorbant, soit en entraînant les gaz délétères. Une caisse noircie à l'intérieur, et ayant environ 60 centimètres de hauteur sur 15 de largeur et de profondeur, recevait le chalumeau; deux ouvertures ménagées dans les parois, et susceptibles d'être fermées par des glaces, servaient, l'une à l'observation, l'autre à l'introduction des essais. Une brique inclinée, en terre réfractaire, formait sa paroi supérieure et dirigeait les produits de la combustion dans une seconde caisse, de dimensions à peu près égales et en partie superposée. Celle-ci contenait un grand nombre de planchettes horizontales, disposées de manière à laisser un passage libre pour les gaz et destinées à recevoir de la chaux éteinte, que la mobilité d'une des parois permettait de remplacer. Au-dessus de la dernière planchette, cette caisse s'ouvrait latéralement dans un long tube en bois engagé

dans la cheminée du laboratoire; une bonne lampe à gaz placée au-dessous de ce tube aidait, par l'aspiration qu'elle déterminait, à la circulation des gaz, dont une grande partie était absorbée par les couches de chaux avec lesquelles ils se trouvaient successivement en contact. Quant au reste de l'appareil, auquel je n'apportai aucune modification, il se composait d'un chalumeau et de deux gazomètres à pression constante (1), placés hors du laboratoire, l'un en verre pour le chlore, l'autre pour l'hydrogène. Les gaz étaient conduits par des tubes en plomb et ensuite par des tubes en caoutchouc jusqu'au chalumeau, le chlore dans le tube effilé central, l'hydrogène dans le canal annulaire formé par ce tube et le tube extérieur; ce chalumeau était exclusivement en verre. Une pince placée sur le caoutchouc pour le chlore, un robinet pour l'hydrogène, permettaient de régler l'écoulement des deux gaz.

Grâce à la facile réduction du chlorure de platine, les fils de ce métal ont pu être employés comme supports. Les essais étaient placés dans l'intérieur de la flamme, de manière à se trouver en présence d'un excès de chlore et à éviter tout contact avec l'air extérieur; enfin, le spectroscope était dirigé vers la partie de la flamme immédiatement située au-dessus du fil. Dans ces circonstances, un assez grand nombre de métaux, à l'état de chlorures, ont donné des spectres dont la persistance était très-variable.

Le chlorure de cuivre donne un spectre magnifique, celui du chlorure de bismuth est aussi très-brillant. Le chlorure de plomb fait apparaître un grand nombre de lignes brillantes, dont la disposition m'a paru différer du spectre de ce métal dans la flamme du gaz. Avec l'étain et surtout avec l'antimoine, il est le plus souvent impossible de dis-

---

(1) La capacité du gazomètre à chlore était de 50 litres, celle du gazomètre à hydrogène de 200; avec ces quantités, l'expérience pouvait être prolongée pendant une heure et demie environ.

tinguer les lignes qui les caractérisent, au milieu de la lumière diffuse produite par la décomposition des sels. Les chlorures d'argent et de platine se comportent à peu près de la même manière. Le chlorure d'or donne, au contraire, un spectre net, quoique peu durable, formé par une série de belles raies vertes. Des bandes lumineuses bleues, encore plus fugaces, ont été obtenues avec le chlorure de palladium.

Le chlorure de manganèse donne un spectre très-net, mais qui ne m'a pas paru différer de celui que l'on observe avec les sels de ce métal dans la flamme du gaz. Le chlorure de fer détermine l'apparition d'un grand nombre de raies, lavées par la lumière due à l'incandescence de particules solides entraînées par les vapeurs. Le même phénomène se présente pour les chlorures de cobalt et de nickel, mais avec moins d'intensité; aussi est-il facile de distinguer, malgré le grand nombre de lignes qui les constituent, des différences tranchées entre les spectres de ces deux sels; les raies rouges sont plus nombreuses avec le nickel, les raies vert-jaunâtre avec le cobalt.

L'uranium, le cérium, le chrome, le glucinium, l'aluminium et le magnésium ne donnèrent que des résultats négatifs. Pour avoir des spectres avec ces derniers métaux, il eût fallu, comme il était facile de le prévoir, opérer avec les chlorures anhydres.

Il m'était démontré par ces essais que certains chlorures se décomposent moins rapidement dans une flamme chlorurante, et deviennent par suite susceptibles de donner des spectres; mais l'expérience avec le chlorure de baryum me conduisit à des résultats d'un tout autre intérêt. Là où je croyais, en effet, avoir seulement à constater l'éclat acquis par certaines lignes, j'aperçus un spectre qui ne rappelait en rien celui du baryum : le grand nombre de raies qui le caractérisent avaient disparu et étaient remplacées par un petit nombre de raies très-brillantes. J'examinai aussitôt

le chlorure de strontium, et ne fus pas moins surpris de n'apercevoir ni la raie bleue ni la raie orangée si brillante dans la flamme du gaz. Le spectre du chlorure de calcium présenta à son tour des changements qui, pour ne pas être aussi frappants, n'en étaient pas moins réels. Avec le lithium, je n'observai rien de particulier. Quant aux chlorures de potassium et de sodium, ils me parurent ne pas donner de spectres; les lignes pâles que l'on apercevait encore, surtout avec le sodium, devant être attribuées à des vapeurs qui, malgré toutes les précautions, atteignaient la partie extérieure de la flamme. Toutefois, je n'ai jamais pu éteindre complétement la raie jaune du sodium (1). Le spectre du chlorure de thallium, que j'ai pu examiner plus tard, ne paraît présenter aucun changement, même sous le rapport de l'intensité de la ligne verte qui le caractérise.

Des modifications aussi profondes dans les spectres ne pouvaient s'expliquer qu'en admettant que les combinaisons ont un spectre particulier; mais la spécificité des spectres métalliques avait été si nettement posée en principe par MM. Kirchhoff et Bunsen, qu'il me parut nécessaire d'appuyer par de nouvelles expériences un fait aussi contraire aux résultats qu'ils avaient obtenus. Si les chlorures avaient un spectre propre, il devait en être de même pour les bromures et les iodures. J'espérai que des expériences semblables à celles que j'avais faites avec les chlorures me permettraient de le démontrer; mais mes tentatives pour obtenir une flamme avec le brome ou l'iode et l'hydrogène n'eurent aucun succès. Je pensais à les renouveler en opérant à une température très-élevée, lorsqu'un extrait

---

(1) Pour avoir des données certaines sur les spectres des chlorures de potassium et de sodium, il eût fallu opérer dans une atmosphère de chlore et dans des conditions semblables à celles que nous avons employées, M. Wolf et moi (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LV), pour obtenir les lignes secondaires des métaux alcalins; mais l'expérience devenait si pénible, que j'ai dû y renoncer.

d'un travail de M. A. Mitscherlich fut publié par le *Répertoire de Chimie* (1). Ce chimiste avait obtenu, en employant une autre méthode, des spectres assez semblables à ceux que j'avais observés, et concluait de ses recherches que les combinaisons binaires peuvent avoir un spectre propre, différent de celui du métal. Je répétai ces expériences d'après les indications contenues dans ce recueil; mais ce ne fut que lorsque je pus prendre connaissance du Mémoire inséré dans les *Annales de Poggendorff* (2), qu'il me fut permis d'apprécier entièrement les différences qui existaient entre nos résultats.

J'indiquerai rapidement en quoi elles consistent. La raie bleue et la raie orangée du strontium figurent encore dans le spectre donné par M. Mitscherlich. Je n'ai jamais aperçu la première; la seconde, dont l'éclat est ordinairement si vif, n'a pas toujours apparu : ces deux raies ne font donc pas partie du spectre du chlorure. Pour le chlorure de baryum, il ne signale que trois raies vertes; elles sont accompagnées de trois lignes moins éclatantes : l'une possède une réfrangibilité peu supérieure à la dernière de ces raies, les deux autres sont comprises entre celle-ci et la précédente. Son spectre de chlorure de calcium est de même incomplet dans le rouge; la raie bleue que j'ai aperçue bien des fois n'est pas non plus figurée.

Avec le chlorure de cuivre, les différences sont encore plus tranchées; les raies rouges indiquées par M. Mitscherlich ne paraissent pas exister dans le spectre de ce sel, et sont remplacées par deux raies très-pâles. Au lieu de la bande verte représentée si éclatante, on voit simplement apparaître quatre lignes à peu près équidistantes et moins brillantes que les raies situées dans le vert bleu (3).

---

(1) Livraison de janvier 1863.

(2) *Loc. cit.*

(3) L'apparition momentanée de ces lignes sur la bande verte du spectre

L'explication de ces différences est facile. La méthode de M. A. Mitscherlich consiste à amener d'une manière continue, dans la flamme d'un bec de Bunsen, une dissolution du chlorure à examiner, additionnée d'acide chlorhydrique et de chlorhydrate d'ammoniaque (1). Ces conditions sont très-favorables pour les observations prolongées, mais présentent cependant quelques désavantages. La flamme a bien une intensité sensiblement constante, mais la partie colorée par le sel est large, mal définie et agitée; le spectre obtenu manque, par suite, de la netteté qu'il peut acquérir lorsqu'on emploie une flamme étroite et tranquille. En outre, les vapeurs d'acide chlorhydrique peuvent ne soustraire qu'en partie le métal à l'action oxydante de la flamme.

Il résulte de ces deux remarques que des lignes appartenant aux chlorures devaient échapper à M. A. Mitscherlich, et que des raies propres au métal pouvaient apparaître dans ses spectres. Mes expériences, faites dans des conditions plus favorables, me paraissent démontrer qu'il en a été ordinairement ainsi.

II.

J'avais vainement essayé de reproduire, avec les bromures et les iodures, les expériences qui m'avaient si bien réussi avec les chlorures; le procédé de M. Mitscherlich ne lui avait donné de résultats avec ces sels que pour l'iodure de cuivre. Je désespérais, par conséquent, d'obtenir de nouvelles données sur les spectres des combinaisons, quand l'expérience qui a été le point de départ de ce travail me conduisit à un nouvel ordre de recherches. Les apparences

---

qu'il a donné pour le chlorure de cuivre, a fait supposer à M. Mitscherlich que le chlorure cuivrique et le chlorure cuivreux ont un spectre différent.

(1) Il a examiné de la même manière les bromures et les iodures, en substituant à l'acide chlorhydrique les acides bromhydrique ou iodhydrique; mais il n'a obtenu de spectre qu'avec l'iodure de cuivre. Pour avoir le spectre du métal, il emploie une dissolution d'acétate du métal additionnée d'acétate d'ammoniaque.

que j'avais observées avec la baryte chauffée en présence d'une perle de chlorure de calcium étaient dues, ainsi que je m'en assurai par des mesures directes, à la superposition des spectres de l'oxyde et du chlorure de baryum; la décomposition rapide du chlorure de calcium, entourant la baryte d'une atmosphère de chlore, la chlorurait en partie et déterminait, par suite, l'apparition des lignes caractéristiques du chlorure. Il résulte de cette explication qu'une perle de chlorure de baryum doit présenter les mêmes apparences au moment où elle est introduite dans la flamme du gaz; c'est en effet ce qui a lieu, quoique avec une moindre intensité. L'étude comparative des spectres donnés par les chlorures dans le chlore, et par les oxydes dans la flamme d'un chalumeau à gaz alimenté par de l'air ou dans certains cas par l'oxygène, me démontra bientôt que les lignes qui apparaissent au moment de l'introduction d'un chlorure dans une flamme oxydante sont dues à la superposition des deux spectres.

L'expérience (1) réussit surtout avec les métaux alcalino-terreux, le cuivre et le bismuth. Avec les deux derniers, c'est le spectre du chlorure qui domine (2); il en est de même pour le calcium. Deux conséquences peuvent être déduites de ces expériences : la première, que les spectres donnés par MM. Kirchhoff et Bunsen pour les métaux alcalino-terreux, reproduisant les apparences perçues au moment de l'introduction de l'essai dans la flamme, sont un mélange du spectre du chlorure et de celui du métal; la seconde, que l'apparition de lignes n'appartenant pas au métal peut être

(1) Une perle de chlorure de strontium portée dans la flamme d'un chalumeau à gaz donne d'abord six raies rouges; mais, si l'expérience se prolonge, les deux lignes les plus rapprochées de la raie orangée s'affaiblissent de plus en plus. Ces deux lignes n'apparaissent pas lorsqu'on opère avec de la strontiane, et existent dans le spectre du chlorure obtenu avec le chalumeau à chlorhydrogène.

(2) La *fig.* 1, *Pl. I*, représente le spectre donné dans ces conditions par le chlorure de cuivre.

considérée comme un indice probable, sinon certain, de l'existence d'un spectre propre pour la combinaison avec laquelle elle se produit.

L'étude des raies, même fugitives, produites par les bromures, les iodures et les fluorures dans la flamme du gaz pouvait donc donner des indications précieuses et fournir de nouvelles preuves de l'existence du spectre des composés binaires. Tous les métaux ne se prêtent pas également bien à ce genre de recherches (1); ceux qui ont donné les résultats les plus nets sont les métaux alcalino-terreux, le cuivre et le bismuth. J'indiquerai successivement, pour chaque genre de sels, les différences observées avec ces métaux.

Le bromure de baryum porté dans la flamme d'un chalumeau à gaz (2) donne un spectre qui diffère de celui du métal, en ce que la seconde et la troisième ligne verte (3) acquièrent un plus grand éclat; pour le chlorure, ce phénomène a lieu pour la troisième et la quatrième. Avec le bromure de strontium on voit apparaître, après la quatrième raie rouge, une ligne qui n'appartient ni au spectre du métal ni à celui du chlorure. Le bromure de calcium détermine aussi l'apparition de deux lignes rouges nouvelles. Avec le bromure de cuivre, on obtient un spectre très-brillant et différant à la fois de ceux du cuivre et du chlorure.

---

(1) Les chlorures des métaux qui donnent un spectre avec le chalumeau à chlorhydrogène donnent ordinairement, au moment de leur introduction dans la flamme, des raies caractéristiques; mais celles-ci ont souvent une très-courte durée et manquent de netteté; malgré leur apparition fugitive, elles peuvent cependant donner quelquefois des indications utiles. Certains métaux, tels que le manganèse, le zinc, le cadmium, etc., donnent toujours le même spectre, quelle que soit la combinaison employée.

(2) Dans toutes les expériences qui suivent, j'ai substitué au bec de Bunsen un chalumeau à gaz dont le vent était fourni par une trompe de laboratoire. La flamme est plus étroite, mieux dirigée, très-constante, et ne donne pas de spectre dans sa partie supérieure. On a de plus l'avantage de pouvoir opérer à des températures très-différentes, en réglant convenablement l'entrée de l'air et du gaz.

(3) Les raies sont toujours comptées en allant du rouge au violet.

La *Pl. I* donne ce spectre à côté de celui du chlorure; les parties communes aux deux figures sont produites par la superposition des raies du métal à celles qui appartiennent aux combinaisons. Le spectre du bromure de bismuth diffère de ceux du chlorure et de l'oxyde, par des lignes vertes plus rapprochées et la disposition des lignes bleues.

L'iodure de baryum donne, au moment où il est introduit dans la flamme, deux raies vertes; l'une, très-brillante mais très-fugitive, est moins réfrangible que la première ligne verte de la baryte; l'autre coïncide en partie avec la seconde. Avec les iodures de strontium et de calcium, les différences sont moins sensibles. Le spectre de l'iodure de cuivre est très-beau; il présente les parties communes aux spectres du chlorure et du bromure, et se distingue de ceux-ci par la disposition des raies plus réfrangibles que les rayons verts; ces raies s'étendent bien plus vers le violet que ne l'indique la figure de M. Mitscherlich. L'iodure de bismuth donne un spectre ordinairement lavé dans une grande quantité de lumière diffuse, sauf pour le violet; il diffère moins de celui du bismuth que ceux du chlorure et du bromure, mais il s'en distingue par la belle raie indigo qui le termine (*fig.* 3). Les spectres du bismuth, du chlorure et du bromure ne se prolongent pas aussi loin vers le violet.

Le fluorure de baryum (1) donne un spectre présentant six raies vertes à peu près équidistantes; cet aspect est dû à l'apparition de deux nouvelles lignes plus réfrangibles que les quatre qui appartiennent au métal (2). Avec le fluorure de

(1) Les sels haloïdes ne doivent pas être examinés avec la même flamme. Une température élevée est nécessaire pour les fluorures, une moindre chaleur convient mieux pour les bromures et surtout pour les iodures.

(2) Ces deux lignes apparaissent même seules au premier moment. On peut augmenter leur éclat en introduisant dans la flamme, au-dessous de l'essai, un fluorure facilement décomposable par la chaleur et ne donnant pas de spectre.

strontium, une nouvelle raie se présente aussi; elle est très-nette, quoique peu brillante, et d'une réfrangibilité un peu plus grande que celle de la raie jaune du sodium. Le spectre du fluorure de calcium se caractérise surtout par l'apparition d'une belle raie verte (*fig.* 4), dont l'éclat est presque comparable à celui de la ligne verte du calcium; elle est située un peu au delà de la raie du thallium. La double raie orangée est la plus brillante des lignes présentées par le spectre de ce fluorure. Les fluorures de cuivre et de bismuth ne m'ont donné aucun résultat.

L'étude attentive de la lumière émise par les bromures, les iodures et les fluorures de certains métaux démontre donc que l'introduction de ces sels dans une flamme détermine l'apparition de raies qui n'existent pas dans le spectre du métal ou dans celui du chlorure. On doit donc en conclure que ces composés ont, comme les chlorures, un spectre propre, dont la superposition à celui du métal donne les apparences observées avec chacun d'eux.

III.

Il résulte des expériences précédentes que, dans bien des cas, la simple observation spectrométrique d'un sel haloïde peut permettre de déterminer, non-seulement le métal, mais encore l'élément électro-négatif combiné avec lui. Malheureusement, on n'a de résultat bien net qu'avec un petit nombre de ces composés. Je me suis demandé si, par un choix convenable de ceux-ci, on ne pourrait pas obtenir des réactions capables de déceler dans un mélange la présence des corps halogènes. C'est ce que j'ai essayé de réaliser avec les quatre sels dont les spectres sont figurés dans la planche qui accompagne ce travail.

Bien que les spectres du chlorure et du bromure de cuivre paraissent d'abord assez semblables, il est facile cependant de les distinguer l'un de l'autre; la partie située avant la division 130 du micromètre est presque identique, à

cause de la superposition du spectre du cuivre, qui est inévitable dans une flamme oxydante; mais les raies comprises entre cette division et la division 150, ainsi que celles qui apparaissent dans l'indigo et le violet, présentent dans les deux spectres des différences faciles à apprécier, même sans recourir aux mesures. Ainsi, la disposition des raies vert-bleu est caractéristique pour le bromure, celle des raies violettes pour le chlorure. Lorsque ces deux sels sont portés en même temps dans la flamme, les raies vertes du bromure dominent au premier moment; la première des doubles raies indigo du chlorure est visible; la superposition des rayons plus réfrangibles des deux spectres donne lieu à des apparences nouvelles. L'ensemble de ces caractères, auxquels la présence de l'iodure de cuivre n'apporte que des changements sans importance, permet donc de reconnaître l'existence du chlore et du brome dans un mélange de ces trois sels.

La réaction la plus nette de l'iode est donnée par l'iodure de bismuth; la partie du spectre de ce sel située avant la division 130 du micromètre est souvent mal définie; aussi les différences qu'elle présente avec les spectres du chlorure et du bromure de bismuth ne peuvent être que rarement utiles; mais il n'en est pas de même de la belle bande violette qui le termine et qui est située dans une région où ces deux sels ne donnent plus de raies brillantes. Son apparition est un indice certain de la présence de l'iode.

Enfin, le fluorure de calcium peut être employé avec avantage pour reconnaître la présence du fluor. La raie verte qui est située vers la division 121 du micromètre est très-brillante lorsqu'on opère à une température élevée, et peut être considérée comme caractéristique pour ce métalloïde.

La réaction du chlorure de cuivre est très-sensible, celle du bromure l'est un peu moins. Il suffit d'une très-petite quantité de fluorure de calcium pour voir apparaître la

deuxième raie verte. La réaction de l'iodure de bismuth est la moins sensible de toutes. La recherche des corps halogènes ne semble donc pouvoir présenter d'autres difficultés que celles qui résultent de la plus ou moins grande facilité avec laquelle ces réactions peuvent être obtenues avec les diverses combinaisons de ces métalloïdes. J'indiquerai rapidement les procédés qui m'ont le mieux réussi.

La méthode indiquée pour les essais au chalumeau donne quelquefois de bons résultats. Une perte de sel de phosphore, saturée d'oxyde de cuivre et portée, encore incandescente, sur la substance à essayer, de manière à l'y faire adhérer, donne, lorsqu'on la présente à l'extrémité du dard intérieur du chalumeau, un spectre qui m'a permis de reconnaître la présence du brome et du chlore. Mais la même expérience, faite en substituant le bismuth au cuivre, ne m'a donné que rarement la réaction de l'iode. Ce procédé est loin, du reste, de réussir dans tous les cas, même pour le chlore; beaucoup de métaux déterminent, en effet, l'apparition d'un spectre continu qui empêche de voir la réaction : l'argent est malheureusement dans ce cas. Aussi ne peut-on, ainsi que je l'avais espéré d'abord, examiner directement le précipité obtenu en traitant la dissolution des sels à essayer par le nitrate d'argent.

Lorsque cette précipitation était rendue nécessaire par la présence de substances gênant la réaction, le précipité était recueilli et traité par l'hydrogène sulfuré; une partie de la liqueur acide était saturée avec de l'oxyde de cuivre, l'autre avec de l'oxyde de bismuth récemment précipité. Il m'a souvent été possible de déterminer la présence du chlore et du brome sans concentrer le premier de ces liquides; pour l'iode, il est nécessaire d'évaporer à sec pour obtenir une réaction nette. Le liquide ou le résidu de l'évaporation était directement essayé dans la flamme. Je dois ajouter que la présence de grandes quantités de chlore ou de brome gênent cette réaction.

Quant au fluor, ce métalloïde a de si grandes tendances à s'unir au calcium, que c'est toujours à l'état de fluorure de calcium qu'on a à le rechercher; la seule précaution à prendre est d'opérer avec la flamme du chalumeau à gaz, la réaction n'apparaissant bien qu'à une température très-élevée.

En exposant les essais qui précèdent, je n'ai pas eu la prétention de donner une méthode d'analyse; j'ai voulu simplement indiquer une application nouvelle qui me paraît résulter de mes expériences et montrer que l'analyse spectrale, qui semblait devoir se borner à la recherche de certains métaux, peut aussi servir à déceler la présence de quelques métalloïdes.

Les diverses expériences contenues dans ce travail me paraissent démontrer les faits suivants :

Les chlorures de certains métaux, qui se décomposent très-rapidement dans la flamme du gaz, se volatilisent au moins en partie dans une flamme chlorurante et deviennent, par suite, susceptibles de donner un spectre.

Les spectres des chlorures obtenus dans cette flamme diffèrent en général de ceux que l'on observe avec les oxydes des mêmes métaux dans une flamme oxydante.

Le chlorure, le bromure, l'iodure et le fluorure d'un même métal, portés dans une flamme oxydante, peuvent donner lieu à l'apparition de lignes brillantes dont la position est différente suivant le sel examiné. Ces lignes, dont la persistance est très-variable, sont toujours accompagnées du spectre que l'on obtient avec l'oxyde.

Les lignes qui apparaissent avec les chlorures appartenant aux spectres qui caractérisent ces sels volatilisés dans une flamme chlorurante, on est en droit de considérer les raies nouvelles qui se présentent avec les bromures, les iodures et les fluorures, comme faisant partie des spectres que donneraient ces composés dans des flammes qui ne réa-

giraient pas sur eux. Il en résulte que, s'il était possible de faire avec ces sels des expériences semblables à celles qui ont été faites avec les chlorures, on connaîtrait pour le même corps simple, le baryum par exemple, cinq spectres différents.

L'influence du corps électro-négatif sur les radiations émises par une combinaison métallique ne saurait donc être mise en doute, et je me crois en droit de conclure, avec M. A. Mitscherlich, que les combinaisons binaires peuvent avoir un spectre propre, différant du spectre du métal par la disposition et le nombre des lignes qui le composent. Quant aux faits sur lesquels s'appuie ce savant pour considérer les spectres d'un métal et de son oxyde comme étant identiques (1), ils ne me paraissent pas autoriser une conclusion aussi absolue. Il est en effet difficile d'admettre que, lorsque des composés aussi instables que les iodures déterminent l'apparition des spectres particuliers, il n'en soit pas de même, au moins dans certains cas, pour les oxydes volatilisés dans une flamme contenant un excès d'oxygène.

Les lignes brillantes qui apparaissent dans une flamme oxydante sont assez caractéristiques avec quelques-uns des sels haloïdes, pour pouvoir être employées, au moins dans quelques cas, à la recherche des corps halogènes.

Les chlorures de potassium et de sodium ne donnant pas de spectre sensible lorsqu'ils sont volatilisés dans le chalumeau à chlorhydrogène, les lignes qui apparaissent dans une flamme oxydante sont dues à la décomposition de ces sels pendant leur volatilisation. Cette décomposition n'étant probablement que partielle, il en résulte que, pour rechercher des traces de potassium ou de sodium, les carbonates ou les sulfates devraient être préférés aux chlorures.

(1) Dans un Mémoire postérieur à celui dont je parlais dans ce travail, M. A. Mitscherlich démontre par de nouvelles expériences que les oxydes métalliques peuvent avoir un spectre particulier différent de celui du métal (*Poggendorff's Annalen*, t. CXXI).

Les spectres donnés par MM. Kirchhoff et Bunsen pour les métaux alcalino-terreux sont un mélange du spectre que l'on obtient avec l'oxyde dans une flamme oxydante, et de celui que l'on observe avec le chlorure dans une flamme chlorurante. Ceux qui sont attribués par M. A. Mitscherlich aux chlorures sont encore en partie des mélanges des mêmes spectres. Mais, dans les premiers, c'est le spectre de l'oxyde qui domine; tandis que, dans les seconds, c'est celui du chlorure.

Un métal pouvant donner des systèmes de raies différents, suivant les conditions expérimentales ou la nature de la combinaison dans laquelle il est engagé, on ne saurait attacher un caractère absolu de spécificité aux spectres donnés par MM. Kirchhoff et Bunsen; les lignes brillantes dont ils sont composés ne peuvent, par conséquent, être considérées comme caractéristiques que pour les circonstances dans lesquelles elles ont été observées.

SUR LE DÉVELOPPEMENT D'ÉLECTRICITÉ QUI RÉSULTE DU FROTTEMENT DES MÉTAUX ET DES CORPS ISOLANTS (1);

PAR M. J.-M. GAUGAIN.

Électricité développée par le frottement des métaux et des corps isolants (364-366). — *Les courants produits par le frottement de deux lames métalliques de natures différentes sont de véritables courants thermo-électriques* (367-368). — *Rapprochement entre l'action chimique et le frottement* (369). — *L'électricité d'un corps isolant peut-elle être transmise à un métal par un contact glissant* (370-371)? — *Interprétation d'une expérience de M. Riess* (372-373).

364. Les premiers physiciens qui se sont occupés de

(1) Les numéros placés en tête des alinéa de ce Mémoire font suite à

l'étude de l'électricité ont établi une classification des corps isolants d'après la tendance plus ou moins grande qu'ils ont à se charger par le frottement de l'une ou de l'autre électricité, et l'on trouve dans tous les Traités de Physique une liste de ces corps où ils sont rangés dans un ordre tel, que chacun d'eux prend l'électricité positive avec tous ceux qui le suivent et l'électricité négative avec tous ceux qui le précèdent. Mais cette liste ne contient que les corps isolants; il m'a paru utile de rechercher si l'on ne pourrait pas y faire entrer les métaux, et les résultats que j'ai obtenus m'ont permis de faire un rapprochement qui me paraît intéressant.

365. On ne peut pas électriser deux métaux en les frottant directement l'un contre l'autre; mais, si l'on parvient à trouver un corps isolant qui prenne l'électricité positive lorsqu'on le frotte avec le métal A et l'électricité négative lorsqu'on le frotte avec un second métal B, il est clair que le métal B sera positif par rapport à A, ou qu'il n'y aura pas de classification possible. D'après cela, l'on voit que pour obtenir une liste qui comprenne les métaux il suffira de posséder une série de corps isolants qui viennent se placer comme autant d'échelons intermédiaires entre les métaux qu'il s'agit de classer. Or, je suis parvenu par une suite de tâtonnements à me procurer la plus grande partie de ces échelons; comme les métaux sont presque tous négatifs avec le soufre et presque tous positifs avec la gutta-percha, l'on peut, en mélangeant convenablement ces deux substances, obtenir une partie des termes de comparaison dont on a besoin. Voici la liste que je suis parvenu à dresser de cette manière.

---

ceux des Mémoires publiés précédemment sur la propagation et la condensation de l'électricité (mai et novembre 1860, octobre 1861, février 1862, juillet 1864, février et mars 1865, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIX, p. 5; t. LX, p. 326; t. LXIII, p. 201; t. LXIV, p. 174; et 4e série, t. II, p. 264; t. IV, p. 214).

Aluminium.

Gutta-percha n° 1.

Plomb, cadmium, zinc.

Gutta-percha n° 2.

Fer, étain.

Gutta-percha n° 3.

Cuivre, bismuth.

Gutta-percha n° 4.

Antimoine.

Caoutchouc vulcanisé.

Argent.

Gutta-percha n° 5.

Platine.

Gutta-percha n° 6.

Mercure, or, palladium.

Chacun des corps inscrits dans cette liste est positif par rapport à ceux qui le suivent et négatif par rapport à ceux qui le précèdent. Les corps placés sur la même ligne se comportent à peu près de la même manière et n'ont pu être classés les uns par rapport aux autres.

La gutta-percha et le caoutchouc vulcanisé, qui m'ont servi de termes de comparaison, formaient des disques de 6 à 12 millimètres d'épaisseur et de 7 centimètres environ de diamètre. J'ai frotté successivement ces disques avec les métaux mis en expérience, en tenant ces métaux à la main, et j'ai constaté dans chaque cas l'électricité acquise par le disque isolant. Pour cela, je place sur ce disque un plateau métallique de même diamètre à peu près et muni d'un manche isolant. Je charge le petit électrophore ainsi formé en touchant le plateau métallique avec la main, puis j'enlève le plateau métallique par le moyen de son manche isolant, je le mets en communication avec le bou-

ton d'un électroscope à feuilles d'or, et je constate à la manière ordinaire l'espèce d'électricité que prend cet instrument : cette électricité est de nature contraire à celle du disque.

Les métaux ductiles sur lesquels j'ai opéré étaient tous en fils de 1 millimètre de diamètre environ; le bismuth était en baguettes moulées de 3 millimètres de diamètre, l'antimoine en fragments irréguliers; le mercure formait un petit bain; il suffisait d'immerger simplement dans ce bain les disques isolants pour les électriser d'une manière très-sensible.

L'argent et l'or dont je me suis servi étaient chimiquement purs; les autres métaux avaient été pris dans le commerce.

Tous les disques de gutta-percha étaient de même provenance; mais un seul, le n° 6, a été employé dans l'état où il m'avait été fourni par la fabrique. Les surfaces des autres disques avaient été diversement modifiées. Le disque n° 5 était recouvert d'une couche mince de vernis, préparé en dissolvant de la gomme laque dans de l'alcool absolu. Les disques n°s 1, 2, 3, 4 avaient été frottés pendant un temps plus ou moins long avec de la fleur de soufre ou du soufre en canon. La modification que subit la gutta-percha par le frottement du soufre est, comme on le conçoit, assez instable et se détruirait par le frottement prolongé d'un métal; mais elle persiste assez longtemps pour qu'on puisse obtenir huit ou dix fois de suite les mêmes résultats, et cela suffit pour établir le classement auquel je voulais arriver. Quand on a constaté sept ou huit fois, par exemple, qu'un certain disque de gutta-percha alternativement frotté avec le bismuth et l'antimoine prend toujours l'électricité négative avec le premier et l'électricité positive avec le second, on peut affirmer que le bismuth est positif par rapport à l'antimoine.

366. Grand nombre de physiciens ont fait avant moi

des recherches sur le développement d'électricité produit par le frottement des métaux et des corps isolants, et l'on peut citer entre autres Cavallo, Wilson, Haüy et M. Faraday; mais ils ont obtenu des résultats assez discordants, et M. de la Rive, qui s'est lui-même occupé de la question, croit pouvoir expliquer cette divergence de la manière suivante (*Traité d'Électricité*, t. II, p. 544) : « Elle tient, dit-il, à ce que, lorsqu'un des corps frottés est très-dur par rapport à l'autre, comme un métal par rapport à de la cire, il arrive souvent que le plus mou est entamé par le plus dur, et que ce dernier accuse à l'électroscope non sa propre électricité, mais celle de la couche même de la substance qu'il enlève. » Cette explication me paraît bien difficile à admettre; il arrive très-souvent, en effet, que le plus dur des deux corps entraîne avec lui quelques parcelles de la substance du corps le plus mou, mais je ne vois pas comment ce transport de matière pourrait jamais changer le signe de l'électricité transmise à l'électroscope par le corps le plus dur. Supposons, pour fixer le langage, que l'on frotte un disque de soufre avec un fil de platine isolé, et admettons d'abord qu'il n'y ait pas du tout de soufre arraché par le frottement du platine, la quantité totale d'électricité positive développée à la surface du soufre sera égale à la quantité totale d'électricité négative développée sur le platine. Maintenant, si le frottement arrache quelques parcelles de soufre, ces parcelles ne formeront jamais qu'une petite partie de la surface totale, la quantité d'électricité positive qu'elles emporteront avec elles sera toujours inférieure à la quantité d'électricité négative qui se trouve sur le platine, et par conséquent ce métal conservera toujours un excès d'électricité négative. L'arrachement des parcelles de soufre peut avoir pour résultat de diminuer la charge négative transmise par le platine à l'électroscope; on conçoit à la rigueur qu'il pourrait la rendre nulle, mais on ne voit pas comment il la transformerait en une charge positive.

S'il était possible que le corps le plus dur *accusât à l'électroscope non sa propre électricité, mais celle de la couche même de la substance qu'il enlève,* il en résulterait nécessairement que le corps frottant paraîtrait chargé de la même électricité que le corps frotté. Or je n'ai jamais trouvé qu'il en fût ainsi. Dans un grand nombre d'expériences, j'ai constaté le signe de l'électricité appartenant à chacun des deux corps entre lesquels s'exerçait le frottement, et j'ai toujours trouvé qu'ils étaient l'un positif, l'autre négatif, quel que fût le transport de matière effectué.

Je crois que la divergence des résultats obtenus par les divers observateurs tient tout simplement à ce qu'ils n'ont pas opéré sur des substances identiques. Les corps isolants sont pour la plupart des substances mal définies, et il arrive souvent que deux échantillons différents du même corps, frottés avec un même métal, ne donnent pas les mêmes résultats. Mais quand on a pour but de classer les métaux seulement, on conçoit qu'il devient complétement inutile de comparer les corps isolants que l'on prend pour intermédiaires, à ceux qui ont été employés par d'autres expérimentateurs.

367. La liste que j'ai donnée plus haut est très-différente de celle que l'on obtient lorsqu'on frotte directement les métaux les uns contre les autres et qu'on détermine, au moyen du galvanomètre, la direction du courant développé. Mais je ne crois pas qu'on puisse arriver à découvrir par cette méthode les aptitudes diverses des métaux à se charger, par le frottement, de l'une ou de l'autre électricité. M. Becquerel, qui a fait une étude approfondie des courants thermo-électriques et des courants produits par le frottement de deux lames métalliques de natures différentes, a fait depuis longtemps cette observation importante : que si l'on range les métaux soumis aux expériences dans un ordre tel, que chacun d'eux soit négatif par rapport à ceux qui le précèdent et positif par rapport à

ceux qui le suivent, la liste ainsi formée convient également aux courants thermo-électriques et aux courants produits par le frottement. Or, ce rapprochement conduit tout naturellement à cette conclusion : que le frottement n'est pas la cause immédiate des courants électriques qu'il détermine, qu'il n'agit que comme source de chaleur, et qu'en réalité les courants observés sont de véritables courants thermo-électriques.

Cette conséquence ne pouvait manquer de se présenter à l'esprit de M. Becquerel, mais il n'a pas cru devoir l'admettre et il l'a rejetée, en s'appuyant principalement sur le fait d'observation suivant : « Si au lieu de frotter légèrement deux lames l'une contre l'autre, on les frappe à coups redoublés, en évitant les frottements latéraux, il ne se produit pas de courant, quoiqu'il y ait plus de chaleur dégagée que dans le premier cas, etc. » (*Traité de Physique*, 1842, t. I, p. 474.) Cet argument ne me paraît pas concluant, parce qu'il n'est pas démontré que dans le cas de la percussion, la surface de contact des deux lames atteigne une température plus élevée que dans le cas du frottement; il faut bien remarquer que l'intensité du courant produit dépend uniquement de la température des surfaces de contact des deux lames, et non pas de la quantité totale de chaleur produite par l'acte de la percussion ou du frottement. Pour décider si le frottement constitue une force électromotrice d'une nature particulière, ou s'il n'agit en réalité que comme source de chaleur, il m'a paru indispensable de mesurer à la fois, et la température développée, et l'intensité du courant produit, et voici le mode d'expérimentation que j'ai employé.

368. Je détermine d'abord, au moyen d'un premier galvanomètre A (*fig.* 1, *Pl. I*), l'intensité I du courant produit par le frottement d'une lame de fer *ab* et d'un petit disque de cuivre *c*, et je constate en même temps la température développée par ce frottement au moyen d'un petit

couple (fer-cuivre) incrusté dans le disque frottant et mis en rapport avec un second galvanomètre B; cela fait, je place le disque de cuivre sur la lame de fer dans une position invariable, et au moyen d'un petit vase rempli d'eau tiède, dont je place l'ouverture sous la lame de fer, j'échauffe cette lame et le petit disque de cuivre, de manière à ramener l'aiguille du galvanomètre B à la position qu'elle occupait pendant le frottement. Je note alors l'intensité I' du courant accusé par le galvanomètre A.

Si l'on admet que la température du petit couple incrusté dans le disque frottant demeure toujours égale à celle des surfaces sur lesquelles le frottement s'exerce, il est bien clair que I' représentera l'intensité du courant produit par le seul échauffement des surfaces frottées, et que I — I' représentera l'intensité du courant produit par l'acte même du frottement, indépendamment de l'élévation de température. Toute la difficulté consiste à maintenir à la même température le petit couple qui joue le rôle de thermomètre et la surface de contact des lames frottées; pour satisfaire autant que possible à cette condition, j'ai adopté les dispositions suivantes.

D'abord je me suis servi de lames qui ont très-peu de masse; la lame de fer que j'ai employée, et qui est de forme ovale, a 35 millimètres de longueur, 20 millimètres de largeur et environ 0,1 millimètre d'épaisseur; le disque de cuivre a 10 millimètres de diamètre et $\frac{1}{4}$ de millimètre d'épaisseur; la lame et le disque ont été montés sur de petits cadres en bois, pourvus de manches également en bois, de telle sorte qu'on peut les manœuvrer commodément sans leur communiquer de chaleur. On a soin d'ailleurs, quand on procède à l'expérience, de faire reposer la lame de fer sur un corps qui conduit mal la chaleur, sur un coussin de ouate par exemple.

Le disque de cuivre porte trois fils, un fil de fer et deux fils de cuivre : l'un de ces derniers *ie* sert à former le circuit

du galvanomètre A, lequel est complété par un fil de fer *af* fixé à la lame frottée; le second fil de cuivre *ig* et le fil de fer *ih* fixés au disque constituent le petit couple thermomètre et sont mis en rapport avec le galvanomètre B; le fil de fer appartenant à ce couple traverse toute l'épaisseur du disque de cuivre, de manière que sa section se trouve dans le plan même de la surface frottée.

Au moyen de ces dispositions, l'équilibre de température s'établit assez rapidement entre le petit couple thermomètre et les surfaces frottées, mais il ne s'établit pas pourtant instantanément. Quand le frottement s'accélère, la déviation de A augmente plus vite que celle de B, et elle diminue plus vite aussi quand le frottement se ralentit; il est donc nécessaire de frotter d'une manière uniforme et de n'observer les déviations des deux instruments que quand les aiguilles sont arrivées à un état à peu près stationnaire. Dans chacune de mes expériences on a frotté pendant sept minutes et l'on n'a observé les déviations des galvanomètres que pendant les quatre dernières minutes seulement; durant cet intervalle de temps on a noté toutes les déviations maxima et minima de chacun des deux instruments, et l'on a pris ensuite les moyennes de toutes ces observations.

Maintenant voici le résultat général auquel je suis arrivé : la différence I — I', tantôt positive, tantôt négative, n'excède jamais 2 ou 3 degrés; en moyenne elle est sensiblement nulle; d'où il résulte que les courants produits par le frottement de deux lames métalliques de natures différentes ne sont pas autre chose en réalité que des courants thermo-électriques (1).

(1) Les expériences dont je viens de rendre compte dans le n° 368 ont été exécutées il y a déjà longtemps et elles ont été mentionnées dans une Note insérée aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXXVI, p. 541; mais comme elles n'ont point été publiées encore dans les *Annales de Chimie et de Physique*, j'ai cru utile d'en reproduire ici l'exposé.

D'après cela, il n'y a pas lieu de s'étonner que la liste qui a été présentée plus haut diffère complétement de celle qui a été obtenue par M. Becquerel, puisque ces deux listes correspondent réellement à des propriétés distinctes : l'une représente l'ordre décroissant des aptitudes qu'ont les divers métaux à se charger d'électricité vitrée lorsqu'ils sont frottés par des corps isolants; l'autre représente l'ordre décroissant des aptitudes qu'ont les divers métaux à se charger d'électricité vitrée lorsqu'ils composent des circuits thermo-électriques.

369. Il semblerait plutôt qu'il y eût un lien entre le frottement et l'action chimique. On ne peut pas établir une comparaison rigoureuse entre les phénomènes dépendant de ces deux causes pour deux raisons : d'une part, il est impossible de trouver un ordre qui représente d'une manière absolue la tendance qu'ont les métaux à prendre l'électricité positive ou négative dans les couples hydro-électriques. Les travaux de Davy, de MM. Becquerel, de la Rive, Faraday, et d'autres savants, nous ont depuis longtemps appris que la direction du courant fourni par un couple composé de deux métaux donnés peut varier avec la nature du liquide dans lequel ils sont plongés. Ainsi, l'étain prend l'électricité positive dans le couple

$$\left(\frac{\text{étain-plomb}}{\text{acide nitrique}}\right),$$

et l'électricité négative dans le couple

$$\left(\frac{\text{plomb-étain}}{\text{acide chlorhydrique}}\right).$$

D'un autre côté, la classification relative aux phénomènes de frottement que j'ai indiquée plus haut n'est exacte qu'autant que l'on prend pour termes de comparaison les corps isolants dont je me suis servi. Ainsi j'ai placé le fer avant le bismuth, parce que le fer est positif avec une certaine modification de la gutta-percha, qui est elle-même positive

avec le bismuth. Mais lorsqu'on prend la gomme laque pour terme de comparaison, on est conduit au contraire à placer le bismuth avant le fer. Il n'est pas possible par conséquent de classer les métaux d'une manière absolue sous le rapport de leur aptitude à prendre l'électricité positive par le frottement. Mais de même que dans le cas des couples hydro-électriques on a coutume de dire d'une manière générale que les métaux les plus oxydables sont *les plus négatifs*, on peut dire que ces mêmes métaux sont *les plus positifs* dans le cas du frottement. Je reviendrai, nos 374 et suivants, sur ce rapprochement, qui me paraît avoir de l'importance.

370. La considération des aptitudes diverses qu'ont les différents métaux à se charger par le frottement de l'une ou de l'autre électricité permet de résoudre d'une manière complète une question qui a été controversée; cette question est celle-ci : l'électricité développée par le frottement à la surface d'un corps isolant peut-elle être transmise à un métal par un *contact glissant* (*sliding contact*)?

Considérons un disque de gomme laque électrisé négativement et supposons que l'on veuille faire passer l'électricité qu'il possède sur un électroscope au moyen d'un fil de métal fixé à cet instrument par l'une de ses extrémités. Si l'on frotte le disque de gomme laque avec l'extrémité libre du fil en se servant pour cette manœuvre d'un manche isolant, on obtient des résultats très-différents suivant la nature du métal employé. Si l'on fait usage d'un métal qui soit, comme le platine, négatif par rapport à la gomme laque, l'électroscope se charge d'électricité négative, la tension négative de la gomme laque s'abaisse par degrés, devient nulle, et finit par se changer en tension positive quand le frottement est suffisamment prolongé. Les choses se passent ainsi du moins quand on ne permet pas à l'électroscope, mis en communication avec le fil frottant, d'acquérir une tension notable, et que ce fil peut en consé-

quence être considéré comme maintenu à l'état neutre. Nous verrons plus loin comment les résultats se modifient lorsque le fil frottant possède lui-même une tension positive ou négative. Dans le cas au contraire où l'on frotte la gomme laque avec un métal qui est positif par rapport à elle, avec du zinc par exemple, voici ce qui arrive : 1° si la tension négative, communiquée préalablement au disque de gomme laque, est précisément égale à la tension T que le frottement du zinc développerait sur un disque pris à l'état neutre, ce frottement ne produit aucun résultat : l'électroscope ne se charge pas et la tension initiale de la gomme laque persiste sans modification; 2° si la tension initiale est supérieure à la limite T, l'électroscope reçoit de l'électricité négative et la tension initiale du disque s'abaisse graduellement jusqu'à ce qu'elle ait atteint la valeur T; 3° enfin, si la tension initiale est plus petite que T, cette tension va en augmentant jusqu'à ce qu'elle soit arrivée à cette même limite T, et l'électroscope se charge d'électricité positive.

Lorsque la gomme laque est préalablement chargée d'électricité positive, on obtient des résultats inverses, mais tout à fait analogues. Pour communiquer au disque de gomme laque une tension positive supérieure à celle que lui fait acquérir le frottement d'un fil de platine, je le frotte avec un bouchon de liége *récemment limé avec une lime douce;* cette opération paraît avoir pour résultat de rendre le liége plus négatif.

En définitive, toutes les observations peuvent se résumer en disant : *qu'un corps isolant frotté avec un métal maintenu à l'état neutre finit toujours par prendre la même tension, quel que soit son état initial.*

Cette règle permet de résoudre toujours d'une manière complète la question posée en commençant. Quand la gomme laque, par exemple, est chargée d'électricité négative, cette électricité peut toujours être transmise par un

contact glissant (*sliding contact*) à un métal plus négatif que la gomme laque; la transmission s'effectue quelle que soit la tension communiquée à cette substance. Il n'en est plus de même quand on emploie un métal plus positif que la gomme laque. Alors l'électricité négative communiquée à ce corps isolant ne peut plus se transmettre au métal par un *contact glissant* qu'autant que sa tension est supérieure à celle que le frottement du métal communiquerait à la gomme laque si celle-ci était à l'état neutre.

MM. Faraday et Riess, qui se sont occupés de la question que je viens de discuter, ne paraissent pas avoir remarqué que les résultats varient avec la nature du métal employé. Mais ces savants n'ont abordé le sujet qu'incidemment (1). Je dirai plus loin comment ils ont été amenés à le traiter.

371. Jusqu'à présent nous avons supposé que le métal était en communication avec la terre, ou du moins qu'on ne lui permettait pas d'acquérir une tension notable. Il nous reste à examiner ce qui arrive lorsque le métal est au contraire mis en communication avec une source de tension constante positive ou négative. Dans ce cas, la tension limite du corps isolant frotté change de valeur, et j'ai constaté qu'elle éprouve des variations d'égale grandeur quand on fait varier de quantités égales la tension du métal frottant.

Pour établir ce fait, je me suis servi d'un disque de gomme laque et d'un fil de platine. Ce fil était fixé par l'une de ses extrémités à la tige d'un électroscope à cadran (n° 4); l'autre extrémité, manœuvrée au moyen d'un manche isolant, était employée pour frotter le disque de gomme laque. L'électroscope à cadran, auquel était annexé un très-grand condensateur, était maintenu dans chaque expérience à une tension déterminée (n° 10), et représentait

---

(1) *Voir* dans la *Bibliothèque universelle de Genève*, janvier 1864, p. 49, une lettre de M. Faraday avec la réponse de M. Riess.

une source constante. Pour être sûr de charger la gomme laque à saturation, je la frotte d'une manière méthodique. Je trace avec le fil de platine des séries de lignes parallèles croisées, de manière à couvrir toute la surface du disque. Ensuite, pour mesurer la tension que celui-ci a acquise, je m'en sers comme d'un gâteau d'électrophore pour charger un petit plateau de métal que j'applique sur sa surface. Ce plateau une fois chargé, je l'enlève au moyen du manche isolant dont il est pourvu, et, pour apprécier sa tension, je le mets en communication avec l'électroscope à cadran préalablement ramené à l'état neutre et débarrassé du fil de platine employé dans l'expérience. La divergence des feuilles d'or donne une mesure approximative de la tension du plateau, et, par suite, de la tension du disque de gomme laque.

Maintenant, voici les résultats que j'ai obtenus par cette méthode dans une série d'expériences :

1° La tension du fil frottant étant nulle, celle du disque a été représentée par une divergence des feuilles d'or de 10 degrés.

2° La tension du fil frottant étant négative et mesurée par une déviation de l'électroscope de 25 degrés, la tension du disque a été représentée par une divergence de 6 degrés.

3° Enfin, la tension du fil frottant étant positive et mesurée par une déviation de 25 degrés, la tension du disque a été représentée par une divergence de 13 degrés.

Malgré le peu de précision que comporte le procédé d'expérience, il ressort de l'ensemble des résultats obtenus que la tension du disque éprouve des accroissements égaux, quand la tension du fil frottant s'accroît elle-même de quantités égales. Il en doit être ainsi si l'on admet que la force électromotrice développée par le frottement d'un métal et d'un corps isolant est de même nature que la force électromotrice mise en jeu dans la pile de Volta, puisque celle-ci a pour caractère essentiel de maintenir une diffé-

rence algébrique constante entre les tensions des deux corps qui lui donnent naissance par leur contact.

372. Comme je l'ai mentionné plus haut, la question de savoir si l'électricité peut être transmise par un *contact glissant* d'un corps isolant à un métal a été débattue par MM. Faraday et Riess. Je crois utile de rappeler en quelques mots comment ils ont été amenés à s'en occuper. La controverse qui s'est engagée entre les deux savants physiciens sur la théorie de l'influence (induction statique) les a conduits à discuter une expérience de M. Riess qui consiste à faire mouvoir rapidement une plaque épaisse de gomme laque entre la flamme d'une lampe à esprit-de-vin et une sphère électrisée positivement. Dans cette circonstance, la plaque de gomme laque devient incontestablement électro-négative; mais il y a une certaine difficulté à reconnaître sur quelle face réside l'électricité, et sur ce point un débat s'est engagé. M. Riess a prétendu que l'électricité se trouvait sur la face *antérieure* (celle qui est tournée du côté de la sphère), et comme il a annoncé qu'il avait vérifié le fait en mettant cette face *en contact accompagné de frottement* avec le bouton d'un électroscope à feuilles d'or, M. Faraday a contesté l'exactitude de ce mode d'exploration. C'est ainsi que la question du *contact glissant* a été incidemment soulevée; on a vu comment je crois pouvoir la résoudre.

373. Maintenant, après avoir étudié la question incidente, je n'ai pas cru pouvoir me dispenser d'analyser l'expérience sur laquelle s'était engagé d'abord le débat, et l'on me permettra d'exprimer ici mon opinion sur le point contesté. J'ai répété un très-grand nombre de fois l'expérience de M. Riess, et, pour constater l'état de la plaque de gomme laque soumise à l'influence, je me suis servi de la méthode d'investigation employée dans toutes mes précédentes recherches. J'ai appliqué sur les deux faces de cette plaque des armures mobiles pourvues de manches isolants,

je les ai chargées, comme on charge un plateau d'électrophore, en les mettant pendant un instant en communication avec le sol, puis je les ai séparées du disque de gomme laque en me servant pour cela des manches isolants, et je les ai successivement mises en communication avec un électroscope à feuilles d'or. Lorsqu'on procède ainsi, on ne peut pas douter que l'électricité transmise à l'électroscope par chacune des armures ne soit de signe contraire à l'électricité que possédait la face du disque de gomme laque sur laquelle cette armure était appliquée : car il est bien clair que l'influence exercée par l'une des faces du disque sur l'armure qui lui est contiguë est incomparablement plus grande que l'influence exercée sur la même armure par la deuxième face placée à 15 ou 20 millimètres de distance. On peut toujours considérer cette dernière action comme négligeable, et je crois en conséquence que le procédé dont je me suis servi ne permet pas de confondre l'une avec l'autre les charges qui se trouvent respectivement sur les deux faces du disque. Voici maintenant le résultat que j'ai constamment obtenu en répétant l'expérience de M. Riess. J'ai toujours trouvé de l'électricité négative sur les deux faces du disque, mais la charge de la face *postérieure* a toujours été très-supérieure à la charge de la face *antérieure*. J'appelle, comme l'a fait M. Riess, face *antérieure* celle qui est placée du côté de la sphère électrisée, et *postérieure* celle qui est tournée du côté de la lampe.

J'ajouterai que quand on ne fait pas intervenir la flamme de la lampe, qu'on se borne à approcher la plaque de gomme laque de la sphère électrisée, on obtient encore d'ordinaire une charge négative très-appréciable sur la face antérieure; la face postérieure ne se charge pas sensiblement.

J'interprète ces faits de la manière suivante : sous l'influence de la sphère électrisée positivement, l'électricité neutre des deux faces de la plaque de gomme laque est dé-

composée, l'électricité négative passe à l'état d'électricité *dissimulée* et l'électricité positive mise en liberté peut être enlevée par le milieu ambiant. Quand ce milieu est uniforme, c'est la face antérieure qui subit la plus grande perte d'électricité positive, parce que c'est sur elle que l'influence s'exerce le plus énergiquement, et, par conséquent, c'est la face antérieure qui doit se trouver la plus fortement chargée d'électricité négative, quand l'influence a cessé de s'exercer. Mais quand on place une lampe allumée près de la face postérieure et que cette face se trouve ainsi plongée dans un gaz bien plus conducteur que celui qui enveloppe la face antérieure, on conçoit que la première peut subir, sous l'influence d'un corps électrisé, une perte d'électricité positive plus considérable que la seconde, bien que sa tension *virtuelle* soit plus petite, et alors c'est la face postérieure qui doit se trouver la plus fortement chargée d'électricité négative, quand la plaque de gomme laque n'est plus soumise à l'influence.

Cette interprétation de l'expérience de M. Riess ne diffère pas essentiellement de celle qui a été adoptée par M. Faraday; elle fait complétement disparaître l'objection que M. Riess croyait pouvoir tirer de cette expérience contre la nouvelle théorie de l'induction statique.

SUR L'ORIGINE UNIQUE DES FORCES ÉLECTROMOTRICES;

PAR M. J.-M. GAUGAIN.

374. J'ai fait remarquer, dans le n° 369, que le résultat général de mes expériences sur le frottement des métaux et des corps isolants conduisait à établir un rapprochement entre les couples hydro-électriques et le frottement considéré comme source d'électricité. Je vais exposer ici avec plus de développement mes vues sur ce sujet, et en même temps

je jetterai un coup d'œil en arrière sur l'ensemble de mes divers travaux pour faire voir comment ils se rattachent à une idée commune et peuvent servir à préparer l'*unification* de la science de l'électricité.

Les faits d'observation si nombreux dont cette science se compose ont été depuis longtemps groupés autour d'un petit nombre de faits primordiaux, et les théories partielles qui s'appliquent à quelques-uns de ces groupes ont atteint un haut degré de perfection. Mais, dans l'état actuel de nos connaissances, ces diverses théories ne se rattachent pas à un principe commun et semblent même attribuer plusieurs origines distinctes à l'électricité. Pourtant il est difficile de croire qu'il y ait réellement plusieurs espèces différentes de forces électromotrices, et les théories qui conduisent à une telle conséquence peuvent être considérées par cela même comme suspectes. Cette pensée n'a cessé d'être présente à mon esprit dans le cours des recherches que je poursuis depuis une douzaine d'années, et j'ai successivement étudié les diverses branches de la science de l'électricité dans l'espoir de découvrir un principe commun auquel on pût rapporter les divers modes de développement de l'électricité.

Je crois aujourd'hui que ce principe commun n'est autre que le principe de Volta généralisé. Tout me porte à penser que la force électromotice résulte toujours du contact de deux substances différentes, et je regarde comme certain que le caractère de cette force consiste toujours en ce que la différence algébrique des tensions reste constante pour deux substances déterminées, quelle que soit la valeur de l'une de ces tensions.

Les limites dans lesquelles je suis obligé de me renfermer ne me permettent pas de discuter complétement les systèmes nombreux qui ont été mis en avant pour rendre compte du développement de l'électricité dans les divers appareils électromoteurs; mais je vais passer rapidement

en revue ceux qui se rapportent aux sources que j'ai plus spécialement étudiées, c'est-à-dire aux couples hydro-électriques, au frottement, aux couples thermo-électriques et aux cristaux pyro-électriques.

375. *Électricité développée dans les couples hydro-électriques.* — La théorie chimique de la pile est si généralement adoptée en France, que l'on pourra trouver qu'il est bien superflu d'en remettre le principe en discussion. Mais il s'en faut de beaucoup que l'accord presque unanime qui règne chez nous sur cette question se retrouve parmi les savants étrangers, et l'on peut dire qu'il y a encore aujourd'hui trois opinions bien distinctes sur l'origine de l'électricité dans la pile de Volta; je vais rappeler en quelques mots les principes qui les résument.

1° Comme tout le monde le sait, Volta admet que, dans le couple (zinc-cuivre-eau), la force électromotrice résulte exclusivement ou presque exclusivement du contact des deux métaux zinc et cuivre; il suppose que le contact des métaux et du liquide ne développe pas de force électromotrice appréciable. Cette manière de voir, longtemps admise sans conteste par tous les savants, a été généralement abandonnée en France, mais elle est encore aujourd'hui adoptée par le plus grand nombre des physiciens de l'Allemagne.

2° Suivant la théorie dite *chimique* qui a prévalu en France, la force électromotrice résulte de la combinaison chimique effectuée.

3° Enfin, il y a un système intermédiaire, celui que j'ai adopté, qui fait dépendre la force électromotrice du contact des métaux et des liquides. Cette troisième théorie, que j'ai exposée avec quelques détails dans les *Annales de Chimie et de Physique* (3e série, t. LXIII, p. 211 et suiv.), a beaucoup de rapports avec la théorie chimique, mais pourtant on ne doit pas les confondre l'une avec l'autre. Dans l'une la combinaison s'effectue d'abord et produit

ensuite de l'électricité. Dans l'autre la force électromotrice préexiste à la combinaison, c'est l'affinité elle-même, c'est-à-dire une force qui se manifeste dès que le zinc vient à toucher le liquide; c'est, en un mot, une action de contact.

376. J'ai présenté comme mienne cette dernière théorie afin de pouvoir la formuler à ma guise; mais je crois qu'elle appartient à M. Faraday, bien qu'on ne la trouve point explicitement développée dans ses Mémoires. C'est à tort, suivant moi, que M. Faraday a été rangé parmi les partisans de la théorie chimique ordinaire; ses vues, je n'en doute pas, sont celles que je viens d'exposer tout à l'heure; il suffira, pour s'en convaincre, de se reporter aux n°s 910, 956 et 1710 des *Recherches expérimentales*. On trouve notamment, dans le n° 910, la phrase suivante qui résume toute la doctrine de l'auteur : « *The forces termed chemical affinity and electricity are one and the same.* » (Les forces appelées affinité chimique et électricité sont une seule et même chose.)

Il paraîtrait d'ailleurs que Volta lui-même, au début de ses recherches, aurait considéré le contact des métaux et des liquides comme la cause première qui met en mouvement le fluide électrique. Je n'ai pu trouver dans les Mémoires originaux du savant italien le passage où cette opinion se trouve exprimée; mais elle est citée par M. Hankel dans son travail sur la mesure des forces électromotrices (*Maasbestimmungen der elektromotorischen Kræfte*, p. 3; Leipzig, 1841).

Quel que puisse être, au surplus, le premier auteur de la théorie que j'ai adoptée, les raisons qui me portent à lui donner la préférence sont celles que M. Faraday a fait valoir; je me bornerai à ajouter ici que cette théorie se concilie, tout aussi bien que celle de Volta, avec les vues qui se trouvent exposées, au commencement de cette Note, sur l'unité de la force électromotrice, tandis que la théorie

chimique ordinaire ne me paraît point s'accorder avec ces mêmes vues.

377. *Électricité développée par le frottement.* — Pour rendre compte des phénomènes électriques que le frottement produit, la plupart des physiciens se bornent à dire que la séparation des fluides est due à l'ébranlement ou au déplacement des molécules. Mais cette explication ne paraît nullement admissible. Comme M. Pouillet en a depuis longtemps fait la remarque, il y a ébranlement et déplacement des molécules dans le changement d'état des corps, et cependant aucune électricité n'est produite. D'un autre côté, si l'ébranlement des molécules était la cause véritable du développement d'électricité, la tension devrait dépendre de la direction et de la grandeur de cet ébranlement; elle varierait par conséquent avec la vitesse, la pression et le mode de frottement, et Péclet a démontré par des expériences précises que ces circonstances n'ont aucune influence sur la tension des corps frottés.

Une seconde explication mise en avant par le Dr Wollaston consiste à admettre que l'électricité développée par le frottement provient d'une action chimique. Wollaston justifiait cette opinion par les résultats qu'il avait obtenus en plaçant une petite machine électrique sous une cloche dans laquelle l'air pouvait être à volonté remplacé par l'acide carbonique. Il avait cru constater qu'en substituant à l'air ce dernier gaz, on faisait disparaître tout dégagement d'électricité; mais les recherches plus récentes de Péclet ayant démontré que l'électricité se développe exactement de la même manière dans l'acide carbonique et dans l'air, lorsque les gaz sont parfaitement desséchés, la théorie de Wollaston n'a plus désormais aucune base.

Enfin, une troisième opinion adoptée par Péclet consiste à admettre que l'électricité développée par le frottement est produite par le seul fait du contact établi entre les corps frottés. Cette opinion repose principalement sur l'observa-

tion que j'ai mentionnée tout à l'heure, et qui consiste en ce que la tension développée par le frottement de deux corps déterminés est invariable, quels que soient la vitesse, la pression et le mode de frottement.

378. Les expériences que j'ai citées plus haut confirment les résultats obtenus par Péclet, et prouvent en outre que les appareils à frottement peuvent former des piles comme les couples voltaïques. J'ai constaté en effet, n° 371, que la différence algébrique des tensions de deux corps qui sont frottés l'un contre l'autre conserve toujours la même valeur, lorsqu'on fait varier d'une manière quelconque l'une de ces tensions. Il résulte de cette observation que la force électromotrice se présente exactement avec le même caractère dans les appareils à frottement et dans les couples voltaïques. Suivant mes vues, cette force est une action de contact dans un cas comme dans l'autre; le frottement n'est qu'un moyen particulier de la mettre en jeu. Lorsque deux corps sont placés l'un sur l'autre, ils ne se touchent jamais que par une très-petite partie de leurs surfaces, et l'électricité qui est développée par les molécules en contact, lorsque celles-ci sont de nature différente, serait trop faible pour être appréciée à l'aide des moyens d'investigation ordinaires. Mais quand on frotte les deux corps l'un contre l'autre, des milliers de contacts différents s'établissent successivement, et le développement d'électricité se trouve augmenté dans une proportion considérable. En définitive, le frottement et l'action chimique sont deux moyens d'établir des contacts très-multipliés entre des substances de nature différente, mais le contact lui-même est la condition première et seule indispensable du développement de l'électricité.

379. Je ne me dissimule pas que l'on peut tirer de mes propres expériences une objection assez forte contre cette manière de voir. J'ai trouvé en effet, n° 369, que la liste qui représente les aptitudes croissantes des métaux à se

charger par le frottement d'une électricité déterminée peut s'appliquer *dans un ordre inverse* au développement d'électricité produit par les couples hydro-électriques. Or, si la cause du développement d'électricité est la même dans les deux cas, on peut demander pourquoi l'électricité change de signe quand on passe de l'un à l'autre; mais je ne crois pas qu'il soit impossible de rendre compte de ce fait, et je me hasarderai même à présenter ici l'esquisse d'une théorie qui me paraît l'expliquer d'une manière satisfaisante.

Lorsque deux molécules A et B de natures différentes sont mises en contact, j'admets que de leur action mutuelle résulte une force électromotrice qui décompose le fluide neutre de chacune des deux molécules; par suite de cette décomposition, le fluide positif de l'une des molécules, de la molécule A par exemple, passe à l'état d'électricité dissimulée ou latente, et le fluide négatif devient libre, tandis que sur la molécule B, au contraire, c'est le fluide négatif qui passe à l'état d'électricité dissimulée, et le fluide positif qui devient libre.

En envisageant de cette manière l'action de la force électromotrice, on peut concevoir que deux molécules données dégagent, dans des circonstances diverses, tantôt l'une et tantôt l'autre électricité. Supposons d'abord que les deux molécules A et B restent indéfiniment unies, comme cela arrive dans le cas où elles forment une combinaison chimique, les quantités d'électricité dissimulées restent insensibles tant que la combinaison persiste, et par conséquent il n'y a de manifeste que l'électricité libre, négative du côté de A et positive du côté de B; il faut seulement admettre dans ce cas que les deux électricités libres ne peuvent pas se recombiner à travers [illegible] face de contact.

Mai[illegible] supp[illegible] ntraire que les deux électricité[illegible] en[illegible] travers la surface de con-
[illegible] nt exclusivement chargées,
[illegible] e, la seconde d'électricité
[illegible] nt insensibles tant que les

molécules resteront en contact, mais elles reparaîtront si l'on sépare les deux molécules par une action mécanique. On peut supposer que dans le cas où l'électricité est produite par un frottement, les choses se passent de cette dernière façon. On arrive ainsi à concevoir comment les métaux qui ont le plus de tendance à développer l'électricité négative lorsqu'ils font partie d'un couple hydro-électrique sont précisément ceux qui sont le plus aptes à développer par le frottement l'électricité positive. Seulement il reste à expliquer comment les deux électricités libres, qui peuvent se réunir à travers la surface de contact dans le cas du frottement, ne le peuvent plus dans le cas des couples hydro-électriques. Je crois qu'on peut encore rendre compte de ce fait au moyen des considérations suivantes :

380. Lorsque deux corps développent par leur contact une force électromotrice, il ne peut s'établir d'équilibre dans l'état électrique qu'autant que les tensions qui appartiennent respectivement aux deux corps présentent entre elles une différence déterminée. C'est un fait d'observation qu'il faudra lui-même expliquer, mais que l'on peut ériger provisoirement en principe. Or, ce principe admis, il est clair que dans un couple hydro-électrique formé d'un liquide acide et d'un métal *pur*, les deux électricités libres ne peuvent pas se recombiner à travers la surface de contact, puisqu'elles rencontrent dans toute l'étendue de cette surface la même résistance au passage qui, par hypothèse, est infranchissable. Mais il n'en serait plus de même si, au lieu d'un métal pur, on employait un alliage ou un mélange de métaux différents, par exemple du zinc qui contiendrait une proportion notable de fer. Alors les deux électricités mises en liberté par le contact du zinc et de l'acide se recombineraient, en très-grande partie du moins, par l'intermédiaire du fer, et les tensions conservées par le liquide ou par le métal seraient beaucoup plus petites que dans le cas où l'on emploie du zinc pur.

Maintenant, toutes mes recherches antérieures sur les

corps isolants solides paraissent prouver que ces corps doivent être considérés comme des mélanges de deux ou de plusieurs substances douées de conductibilités diverses.

Lors donc qu'on met en contact un métal M avec un corps isolant, les choses doivent se passer à peu près comme dans le cas que nous avons examiné tout à l'heure du zinc impur mis en présence d'un acide. Pour plus de simplicité, supposons que le corps isolant soit formé de deux éléments I et C, que le métal M développe une force électromotrice par son contact avec l'élément I, et qu'il n'en développe pas par le contact de l'élément C. Admettons en outre que l'électricité libre puisse se transmettre de l'élément I à l'élément C dans l'intérieur du corps isolant. Les électricités rendues libres par l'action de la force électromotrice résultant du contact du métal M et de l'élément I se recombineront par l'intermédiaire de l'élément C, et par conséquent les électricités dissimulées resteront seules en présence sur l'élément I et sur le métal M; ce seront ces deux électricités latentes que l'on retrouvera lorsqu'on éloignera le métal du corps isolant.

En définitive, dans le cas du couple hydro-électrique, c'est l'électricité libre seule que l'on perçoit, l'électricité dissimulée restant indéfiniment dans cet état. Dans le cas du frottement, au contraire, les électricités libres se détruisent mutuellement, et ce sont les électricités latentes qui deviennent sensibles quand on sépare les deux corps frottés. Il n'est donc pas étonnant que les électricités perçues soient de signes contraires dans l'un et l'autre cas.

L'hypothèse des deux fluides électriques que je continue à admettre tend, je le sais, à tomber en discrédit. Depuis la découverte de la théorie mécanique de la chaleur, tout le monde s'attend à voir prochainement surgir une théorie mécanique de l'électricité; mais comme cette théorie n'a encore été formulée par personne (à ma connaissance du moins), je crois que l'on n'a provisoirement rien de mieux

à faire que de continuer à faire usage de l'hypothèse des deux fluides qui a servi jusqu'ici à relier les faits d'observation. Il sera toujours facile de rectifier les explications fondées sur cette hypothèse lorsque l'on connaîtra la véritable nature des états de la matière que nous appelons *neutre*, *positif* et *négatif*.

381. *Couples thermo-électriques.* — Les courants thermo-électriques ont été attribués à deux causes différentes : l'une des théories mises en avant pour expliquer leur origine peut se résumer dans le principe suivant : lorsque l'on échauffe un point donné d'un circuit fermé, et que la chaleur se propage inégalement à gauche et à droite de ce point, le circuit est parcouru par un courant électrique qui, partant du point échauffé, se dirige du même côté que le plus grand des deux flux.

La seconde des théories qui ont été proposées consiste à admettre que le contact de deux métaux différents développe une force électromotrice qui peut être affaiblie ou exaltée par une élévation de température. Suivant cette manière de voir, lorsqu'un circuit est formé de deux métaux différents, deux forces électromotrices contraires prennent toujours naissance aux points de contact. Ces forces se font équilibre quand les deux contacts sont maintenus à la même température, et, quand une différence de température vient rendre l'une des forces supérieure à l'autre, le circuit est parcouru par un courant dont l'intensité est proportionnelle à la différence des forces.

La première des théories dont je viens de parler me paraît absolument inconciliable avec les faits d'observation que M. Magnus a fait connaître, et avec ceux que j'ai publiés moi-même dans mon Mémoire sur les courants thermo-électriques (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXV, p. 5, mai 1862). Je crois inutile de rien ajouter à ce que j'ai dit sur ce sujet, notamment dans le n° 61 et dans les nos 136 et suivants. Je ferai remarquer

seulement ici que lorsqu'on adopte la seconde théorie, la chaleur n'est pas autre chose qu'un moyen de mettre en jeu la force électromotrice résultant du contact de deux substances différentes; ce contact lui-même reste la cause première du développement de l'électricité. On voit, en résumé, que l'électricité dérive toujours de la même cause dans le cas du frottement, dans le cas des couples hydro-électriques et dans le cas des couples thermo-électriques, tandis que, suivant les théories qui sont le plus généralement adoptées, elle proviendrait, tantôt d'un ébranlement moléculaire, tantôt d'une action chimique effectuée, et tantôt d'une inégalité entre deux flux de chaleur.

382. *Cristaux pyro-électriques.* — On a fait depuis longtemps cette remarque importante, que tous les cristaux pyro-électriques présentent un défaut de symétrie, et l'on a considéré le développement de l'électricité comme lié à l'irrégularité de la structure; mais je ne crois pas que l'on ait cherché à rendre compte de la nature de cette liaison. J'ai précédemment exposé dans mon Mémoire sur l'électricité des tourmalines (*Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. LVII, p. 5, mai 1859) les lois qui régissent la production de l'électricité dans les cristaux de cette substance; mais comme j'avais alors l'intention de poursuivre mes recherches sur le même sujet, je me suis abstenu d'indiquer la conclusion générale qui me paraît résulter de ces lois. Cette conclusion peut être formulée dans les termes suivants : *Les cristaux pyro-électriques sont des piles thermo-électriques d'une très-grande résistance.*

383. Les phénomènes thermo-électriques et les phénomènes pyro-électriques, quoique au premier abord assez différents les uns des autres, ont pourtant entre eux une telle connexion, qu'il est difficile de les séparer par une ligne de démarcation bien tranchée. En général, les couples thermo-électriques produisent des courants, tandis que

l'électricité fournie par les cristaux n'est appréciable le plus souvent qu'à l'électroscope; mais cette différence s'explique tout naturellement par cette circonstance que les couples thermo-électriques sont formés de métaux qui conduisent très-bien l'électricité, et que les cristaux pyro-électriques sont généralement de très-mauvais conducteurs. M. Friedel est parvenu, comme on le sait, à obtenir des courants bien accusés, quoique faibles, en échauffant ou en refroidissant des cristaux de cuivre pyriteux et de cuivre gris qui sont doués d'une certaine conductibilité (journal *l'Institut*, 27 septembre 1860).

384. La seule distinction importante que l'on puisse établir entre les couples thermo-électriques et les cristaux pyro-électriques est tirée de la différence des circonstances dans lesquelles les uns et les autres deviennent actifs. Pour qu'un courant s'établisse dans un circuit formé de deux métaux, il suffit que les températures des deux surfaces de contact qui les réunissent soient différentes l'une de l'autre; chacune de ces températures peut d'ailleurs rester constante. Au contraire, pour qu'un cristal pyro-électrique développe de l'électricité, il faut qu'il s'échauffe ou qu'il se refroidisse, et l'électricité se produit alors même que la température du cristal paraît être uniforme dans toutes ses parties; mais il n'est pas difficile d'imaginer une combinaison thermo-électrique qui devienne active dans les mêmes conditions que les cristaux pyro-électriques, et j'ai même depuis long-temps réalisé une telle combinaison. Pour cela j'ai réuni trois cônes de mêmes dimensions (*fig.* 2, *Pl. I*); l'un de ces cônes est en bismuth, les autres sont en cuivre; le cône de bismuth *b* est soudé par sa pointe à la pointe de l'un des cônes de cuivre *a*, et par sa base à la base du second cône de cuivre *c*; les deux cônes de cuivre portent des fils de même métal *de*, *fg*, au moyen desquels le couple peut être mis en communication avec un galvanomètre. Ce couple, ainsi qu'il était facile de le prévoir, se comporte absolument

comme un métal pyro-électrique. Quand on le plonge dans une étuve ou dans un bain chaud, il produit un courant qui s'affaiblit graduellement et qui disparaît quand le couple s'est mis en équilibre de température avec le milieu environnant. Quand le couple échauffé est rapporté à l'air libre, on obtient un courant de sens contraire au premier qui disparaît à son tour dès que le couple a repris la température ambiante. Ces résultats s'expliquent tout naturellement par cette circonstance que le contact établi entre les pointes des cônes s'échauffe et se refroidit plus rapidement que le contact établi entre les bases.

385. Maintenant, je crois que l'on peut comparer un cristal pyro-électrique à une série de couples tels que celui dont je viens de parler. Toutes les substances pyro-électriques sont des corps composés, et chacun de ces corps peut être considéré comme formé d'éléments électro-positifs et d'éléments électro-négatifs. Or, si dans un cristal nous envisageons une file de molécules intégrantes parallèles à l'axe, il est bien évident que nous aurons alternativement un contact entre les éléments positifs et négatifs qui appartiennent à une même molécule, et un contact entre les éléments positifs et négatifs appartenant à des molécules différentes; or, il paraît facile de concevoir que dans certains cristaux il existe une structure particulière, en raison de laquelle ces deux sortes de contacts ne s'échauffent pas avec la même facilité. Cette hypothèse admise, il n'y a plus aucune difficulté à assimiler les cristaux pyro-électriques au couple formé par les cônes bismuth et cuivre.

386. On a, à la vérité, attribué aux cristaux pyro-électriques des propriétés qui ne s'accorderaient pas avec cette assimilation; mais les recherches dont les résultats ont été exposés dans le Mémoire cité plus haut m'ont fait reconnaître que ces propriétés n'existent pas réellement.

Ainsi, l'on a dit « qu'il y avait une différence marquée entre le mode d'action du développement d'électricité pendant l'accroissement de température et celui qui a lieu pendant le refroidissement. » Si cette différence était bien constatée, elle constituerait une objection puissante contre la théorie que je viens d'exposer; car il est bien clair que, dans le cas du couple formé par les trois cônes, le mode du développement d'électricité est absolument le même pendant l'accroissement de température et pendant le refroidissement. Mais j'ai démontré (§ VI) que la quantité d'électricité qui est produite par une tourmaline lorsque sa température s'élève d'un nombre donné de degrés est précisément la même que celle qui résulterait d'un abaissement de température égal : la tourmaline se comporte donc en réalité comme le couple thermo-électrique.

387. On a dit encore que « les tourmalines les plus petites étaient celles qui acquéraient la polarité la plus intense. » Si le fait était vrai, il serait inconciliable avec la théorie; mais j'ai reconnu (§ IV du Mémoire cité) qu'il est complétement inexact. J'ai constaté par l'observation directe que la quantité d'électricité développée par un prisme est proportionnelle à sa section et indépendante de sa longueur, et cette loi est précisément celle que la théorie indique. En effet, si nous considérons d'abord une file de molécules parallèles à l'axe du cristal, cette file constituera une *pile de tension*, et la quantité d'électricité qu'elle développera pour une variation donnée de température sera indépendante du nombre des éléments, c'est-à-dire du nombre des molécules, puisque la résistance du circuit extérieur peut être regardée comme nulle. Si nous considérons, en second lieu, une section faite dans le cristal perpendiculairement à son axe, les molécules situées dans cette section formeront une *pile de quantité*, et cette pile fournira, pour une variation de température donnée, une quantité d'électricité proportionnelle au nombre de ses éléments

ou à l'étendue de la section, puisque nous supposons toujours nulle la résistance du circuit extérieur.

388. De tout ce qui précède, je crois pouvoir tirer les conclusions suivantes :

Les cristaux pyro-électriques peuvent être considérés comme des piles thermo-électriques d'une très-grande résistance.

L'électricité développée dans les couples thermo-électriques et hydro-électriques, aussi bien que celle qui est produite par le frottement, résulte d'une force moléculaire qui se manifeste toutes les fois que deux molécules de natures différentes sont mises en contact.

Cette force n'est sans doute pas autre chose que l'affinité elle-même; mais il faut remarquer pourtant que, si dans certains cas elle produit tout à la fois de l'électricité et des combinaisons chimiques, elle ne produit, dans d'autres cas, que de l'électricité seulement.

RECHERCHES SUR L'ACIÉRATION;

PAR M. F. MARGUERITTE.

ACTION DE L'OXYDE DE CARBONE ET DU CHARBON SUR LE FER.

La théorie de la carburation du fer a été l'objet de nombreuses controverses.

Sans vouloir discuter toutes les opinions qui se sont produites à cet égard, je me bornerai à rechercher si le carbone, qui est l'élément essentiel de l'aciération, se combine avec le fer directement par contact, par cémentation et aussi par l'intermédiaire d'un gaz carburé.

Pour nous rendre compte de l'état de la question, il est utile de rappeler les expériences les plus importantes qui ont été faites à ce sujet.

On a calciné, au rouge vif, du fer au milieu du charbon

de bois concassé en petits fragments, et l'on a obtenu de l'acier. Ce résultat devait naturellement faire naître l'idée que le fer se carbure par contact, et l'on a désigné par le mot *cémentation* ce mode de conversion du fer en acier, qui est encore aujourd'hui l'opération industrielle en usage.

D'un autre côté, on a chauffé du fer dans un courant de vapeurs carburées : il s'est produit aussi de l'acier. Ce second mode de carburation, qui est rapide et efficace, avait fait penser que l'aciération par le contact du charbon n'est qu'apparente et qu'elle s'accomplit réellement par l'action de gaz carburés.

Ce qui donnait à cette manière de voir une certaine vraisemblance, c'est que le fer, pendant toute la durée de la cémentation industrielle, se trouve en effet au sein d'une atmosphère de divers produits carburés, tels que : acide carbonique, oxyde de carbone, hydrogènes carbonés provenant soit du foyer, soit du charbon imparfaitement calciné.

L'idée de l'aciération par les gaz carburés est due à Clouet, qui pensait que le fer avait une telle affinité pour le carbone, qu'à une très-haute température il l'enlevait même à l'oxygène. Ayant chauffé du fer divisé en petits morceaux, avec un mélange de parties égales de carbonate de chaux et d'argile, il avait obtenu de l'acier; il concluait de là que l'acide carbonique du carbonate de chaux avait été décomposé en cédant au fer son carbone (1).

Clouet voulant démontrer que l'aciération peut aussi se produire directement par le charbon, calcina un diamant dans un petit creuset de fer, clos par un bouchon de même métal, que l'on avait fait entrer avec force. La masse de fer contenant le diamant fut renfermée dans un creuset de Hesse (entouré lui-même de sable et placé dans un creuset

(1) Rapport de Guyton-Morveau, *Annales de Chimie et de Physique*, 1re série, t. XXVIII, p. 19.

plus grand),et après une heure environ d'un feu de forge violent, elle fut complétement convertie en un culot d'acier fondu.

« Ainsi, dit Guyton-Morveau dans son Rapport, le diamant a disparu par la force attractive que le fer a exercée sur lui à la faveur de la haute température à laquelle ils étaient l'un et l'autre exposés; de même qu'un métal disparaît dans son alliage avec un autre métal (1). »

Les deux modes d'aciération par un gaz carburé et par le carbone fixe paraissaient donc établis.

Toutefois Clouet n'avait pas prouvé que le fer peut se combiner avec le carbone, par simple contact, par cémentation, puisqu'il y avait eu fusion du fer en présence du diamant.

Mushet, répétant la première expérience de Clouet, opéra avec de la chaux privée d'acide carbonique ou simplement avec du sable, et il produisit néanmoins de l'acier. Il démontra ainsi que ce n'était pas l'acide carbonique de la craie qui avait apporté le carbone au fer, et il arriva à conclure :

1° Que le carbone n'était pas fourni par l'acide carbonique du mélange, mais par les gaz du foyer qui pénétraient à travers les parois des creusets;

2° Que la conversion exclusive du fer en acier par le diamant était contestable puisque le creuset de fer, pendant tout le temps de la calcination, était resté exposé à l'action carburante des gaz du foyer (2).

Mackensie voulut vérifier l'exactitude des résultats de Mushet, et en opérant comme lui il n'obtint pas d'acier. Il prouva de plus que le fer en morceaux ou en limaille peut dans les mêmes conditions être fondu parfaitement à une

(1) Conversion du fer doux en acier fondu par le diamant, *Annales de Chimie et de Physique*, 1re série, t. XXXI, p. 328.

(2) *Annales des Arts et Manufactures*, t. V, p. 25.

température de 158 degrés Wedgwood sans que ses propriétés soient sensiblement altérées (1).

Collet-Descotils vint confirmer l'opinion de Mackensie; il conclut de ses expériences :

1° Que l'on ne produit pas constamment de l'acier par le procédé de Mushet;

2° Que le fer n'est pas aussi difficile à fondre qu'on l'avait cru jusqu'alors (2).

M. Boussingault, en suivant rigoureusement les indications de Clouet, obtint un produit que l'analyse démontra ne pas être de l'acier, mais bien du siliciure de fer, possédant néanmoins la propriété caractéristique de l'acier, celle de durcir par la trempe (3).

Il ne s'agissait plus dès lors de savoir qui avait raison de Clouet, Mushet, Mackensie ou Collet-Descotils, si c'était l'acide carbonique ou les gaz du foyer qui apportaient le carbone, puisqu'il paraissait prouvé que le prétendu acier n'en contenait pas.

La Commission (présidée par Guyton-Morveau) avait assisté aux expériences; elle avait soumis les produits à l'épreuve de la fabrication et fabriqué des rasoirs comparables à ceux provenant des meilleurs aciers anglais. Elle aurait cependant pu confondre des caractères aussi tranchés que ceux qui distinguent le fer de l'acier, si le siliciure de fer, *absolument exempt de carbone*, avait eu, comme le carbure de fer, la propriété de durcir par la trempe, en même temps que les autres qualités de l'acier; c'est toutefois ce que n'avait pu établir d'une manière précise le mode imparfait de dosage du carbone dont on disposait alors, et qui consistait à dissoudre l'acier dans l'acide sulfurique pour laisser le carbone à l'état de résidu.

---

(1) *Annales des Arts et Manufactures*, t. VII, p. 240.
(2) *Annales des Arts et Manufactures*, t. XIII, p. 225.
(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XVI, p. 12.

La difficulté restait donc tout entière pour décider si la carburation s'opérait par le carbone fixe et par les gaz carburés.

Plus tard, cette question paraissait devoir être résolue par M. Leplay lorsqu'il donna son ingénieuse théorie du traitement des minerais de fer dans les hauts fourneaux. Il fit voir clairement l'action réductrice de l'oxyde de carbone, et expliqua d'une manière très-simple comment le charbon, si imparfaitement mélangé avec le minerai, peut cependant le réduire à distance sans aucun contact.

M. Leplay alla plus loin, il attribua à l'oxyde de carbone, outre le pouvoir de réduire les oxydes métalliques, celui de carburer les métaux, et il résumait ainsi sa théorie :

« L'oxyde de carbone réduit tous les composés et carbure tous les métaux qui peuvent être réduits et carburés par cémentation (1). »

Mais cette opinion, si rationnelle et si vraie, devait être par la suite abandonnée en partie par son auteur.

Dans des recherches suivies en commun par MM. Laurent et Leplay, l'action carburante de l'oxyde de carbone sur le fer fut *trouvée absolument nulle*, et leurs expériences eurent pour conclusion que : « l'hydrogène carboné est la cause de la carburation et l'oxyde de carbone celle de la désoxydation (2). »

Cependant une grave objection avait frappé MM. Leplay et Laurent : c'est l'instabilité de l'hydrogène carboné à une température élevée, et sa quantité d'ailleurs insuffisante dans les hauts fourneaux et dans les caisses de cémentation, pour qu'il pût opérer seul la conversion du fer en fonte ou en acier.

Aussi dans la seconde partie de leur travail cherchèrent-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXII, p. 291.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXV, p. 403.

ils une autre cause et une autre explication de la carburation du fer.

Ils examinèrent naturellement l'idée de la cémentation par contact, mais ce fut pour la rejeter d'une manière absolue. La réaction du carbone solide sur le fer leur parut impossible.

Il résultait de là que si l'acide carbonique, si l'oxyde de carbone ne pouvaient céder leur carbone au fer; si l'hydrogène était en trop faible quantité, ou ne pouvait exister à la température de réaction; si aucun gaz n'était capable de transporter le carbone, et si enfin la combinaison par contact était rejetée, la solution devenait difficile à trouver: c'est alors que M. Laurent supposa la volatilité du carbone.

Cette hypothèse avait ses conséquences.

En effet, la vaporisation du carbone une fois admise, l'entraînement de sa vapeur par un gaz quelconque était facile à concevoir; il n'était plus nécessaire d'attribuer à l'oxyde de carbone une action réductrice, puisque simultanément la vapeur de carbone pouvait opérer la réduction des minerais et la carburation du fer.

La fonte dans les hauts fourneaux et l'acier dans les caisses de cémentation pouvaient se produire au sein de cette atmosphère de carbone en vapeur. L'opinion de M. Leplay semblait donc détruite par les expériences mêmes entreprises pour la confirmer.

Était-ce bien là pourtant la véritable théorie de la combinaison du carbone avec le fer.

M. Gay-Lussac s'éleva contre cette hypothèse avec beaucoup de force et publia dans les *Annales de Chimie* un Mémoire remarquable (1), qui ne laissa aucun doute sur la possibilité d'une action entre deux corps solides, notamment entre le charbon et le fer.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, année 1846, 3e série, t. XVII, p. 221.

Toutefois, divers expérimentateurs, se plaçant à des points de vue différents, contestèrent que le carbone puisse être un agent direct de cémentation du fer. Les uns firent intervenir l'azote comme nécessaire à la production ou à la constitution de l'acier, les autres supposèrent que les véritables agents de cémentation étaient les cyanures.

Ces opinions diverses ont eu pour effet de jeter de l'indécision dans la théorie de la cémentation, et elles pourraient avoir pour conséquence de faire sortir, à leur grand détriment, les fabricants d'acier de la voie pratique et sûre où depuis si longtemps ils opèrent avec succès.

Les résultats de mes recherches sur l'aciération semblent donner une explication satisfaisante des faits de la pratique : ils confirment la carburation, généralement admise quoique sans démonstration rigoureuse, du fer par le simple contact du charbon, et ils prouvent que l'oxyde de carbone a dans la cémentation industrielle une part considérable, qui jusqu'ici avait été considérée comme nulle.

Pour suivre méthodiquemeut l'examen de la question, nous devons continuer de l'envisager sous ces deux points de vue essentiels, c'est-à-dire :

1° Carburation du fer par l'intermédiaire d'un gaz carburé ;

2° Carburation du fer par contact ou cémentation.

Nous examinerons ensuite les conditions de la cémentation industrielle.

1° *Carburation du fer par l'oxyde de carbone.*

Il est facile de voir que les expériences de Clouet, Mushet, Mackensie, Descotils, Leplay et Laurent, quelques précautions que l'on ait prises en apparence pour les isoler, ont été faites en réalité au sein des gaz carburés du foyer; les creusets et enveloppes de terre qui ont servi aux calcinations soit au feu de forge, soit dans les fourneaux de Sèvres, étaient tous sans exception très-perméables. Aussi le

fer, chauffé dans ces conditions, pouvait-il puiser dans une atmosphère carburée tout le carbone nécessaire pour se transformer en acier. C'est en effet le résultat qui a été généralement obtenu (1), et quand on n'a produit que de l'acier très-doux, du fer très-peu aciéré, et même du fer simplement fondu, cela a tenu à ce que la calcination et la fusion avaient été trop rapides et qu'alors les gaz du foyer n'avaient pu exercer qu'une action carburante passagère et insuffisante.

Admettant, ce qui est vrai, que l'aciération peut avoir lieu par l'intermédiaire d'un gaz, il s'agit d'en déterminer la nature.

Parmi les composés qui se forment dans les caisses de cémentation, il en est un qui se produit en grande abondance et qui est stable à une température élevée, c'est l'oxyde de carbone.

Nous allons étudier l'action aciérante de ce gaz; car malgré les expériences négatives qui ont été publiées à ce sujet, je crois pouvoir démontrer que le fer peut être transformé en acier par l'action directe et exclusive de l'oxyde de carbone.

Voici comment l'opération a été faite :

On s'est attaché d'abord à mettre le fer qu'il s'agissait d'aciérer à l'abri de toute influence étrangère, en le plaçant dans un tube de porcelaine verni à l'intérieur et à l'extérieur. Ces tubes sont, comme l'a constaté M. H. Sainte-Claire Deville, absolument impénétrables par les gaz du foyer.

L'oxyde de carbone employé provenait de la décomposition de l'acide oxalique pur par de l'acide sulfurique également pur. Ce gaz était séparé de l'acide carbonique qui

---

(1) On sait que dans l'Oural on fabrique de l'acier en chauffant du fer dans des creusets ouverts, au contact par cela même avec les gaz et les poussières du foyer.

l'accompagne, en traversant plusieurs flacons remplis d'une lessive de potasse, à la suite desquels se trouvait une dissolution de baryte qui ne devait pas se troubler. L'oxyde de carbone, ne conservant plus trace d'acide carbonique, cheminait à travers des appareils renfermant de la potasse en morceaux, puis de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique, d'où il sortait absolument pur et sec, pour entrer dans le tube de porcelaine chauffé à la température considérée dans l'industrie comme la plus favorable à la cémentation (fusion du cuivre).

Le fer soumis au courant de gaz était un fil de $1^{mm},5$ de diamètre qui avait été soigneusement décapé; les bouchons étaient protégés contre l'action du feu et les tubes en caoutchouc avaient été supprimés, de manière à éviter toute distillation ou entraînement de produits carburés.

Dans ces conditions, le fer est complétement aciéré au bout de deux heures. Il se dégage pendant tout le temps de l'opération de l'acide carbonique, bien que *le flacon témoin de baryte* n'accuse pas la plus légère trace de ce gaz avant le passage de l'oxyde de carbone dans le tube.

De nombreuses expériences ont été faites dans des conditions analogues, et voici quelques-uns des résultats qui indiquent le temps nécessaire à l'aciération et le poids de carbone fixé directement sur le fer.

NATURE ET POIDS DU FER.	DURÉE DU PASSAGE de l'oxyde de carbone, la cémentation étant complète.	AUGMENTATION du poids du fer transformé en acier.
2gr,906 fil de clavecin fin ($\frac{1}{4}$ de millimètre).	3h 30m.	0gr,015, soit...... $\frac{5}{1000}$.
2gr,884 du même fil que précédemment et qui avait été préalablement traité par l'hydrogène, et avait perdu dans cette opération 0gr,0025.	3h 30m.	0gr,017, soit...... $\frac{5,8}{1000}$.
52gr,701 fil de 1mm,5 de diamètre.	12 heures. Cémentation complète.	0gr,125, soit...... $\frac{2.5}{1000}$.
29gr,467 du fil précédemment traité 12 heures.	23 heures.	0gr,073, augmentation totale proportionnelle $\frac{4,2}{1000}$.
55gr,925 fil de 1mm,5.	14 heures.	"
110gr,800 du même fil.	7 heures. Courant plus rapide, température plus élevée que d'habitude.	"

L'action aciérante de l'oxyde de carbone sur le fer est donc prouvée par l'augmentation de poids du fer et par ses nouvelles propriétés physiques.

Pour établir toutefois que l'aciération est bien due à la décomposition de l'oxyde de carbone par le fer, il importe d'écarter diverses objections.

M. Caron (1) a fait une observation très-intéressante sur l'action du silicium dans la carburation du fer par l'oxyde de carbone. Il a démontré que du siliciure de fer, sur lequel on fait passer un courant d'oxyde de carbone, à la température de la fusion de la fonte, décompose ce gaz, en donnant de la silice qui nage à la surface, et du carbone qui se combine avec le fer.

« Il en est de même, dit M. Caron, lorsqu'on essaye de cémenter du fer par l'oxyde de carbone. Si le fer se trouve être silicé, le gaz pénètre dans ses pores et est décomposé sur place par le silicium en abandonnant au métal son charbon qui se combine à l'état naissant. Si le fer est pur, au contraire, il n'y a pas de cémentation. »

J'ai dû faire avec soin le dosage du silicium contenu dans le fer sur lequel j'avais opéré. On n'a obtenu sur $10^{gr},20$ de fer que $0^{gr},009$ de silice, dont le silicium, en décomposant l'oxyde de carbone, n'aurait pu faire déposer que $0^{gr},00356$, soit 0,00035 de carbone, tandis que la quantité de carbone s'est élevée jusqu'à 0,0048, à ne considérer que la simple augmentation de poids. Cet acier, du reste, a été analysé; $3^{gr},016$ ont été chauffés pendant quatre heures dans un courant d'hydrogène humide qui, par sa vapeur d'eau, brûle le carbone; ils ont perdu $0^{gr},0145$, et après un nouveau traitement de quatre heures et demie, $0^{gr},0015$, soit pour huit heures et demie une perte totale de $0^{gr},016$, qui représente 0,0053 de carbone au lieu de 0,0048 primitivement fixés.

Dans une seconde expérience, $5^{gr},8065$ de ce même acier, chauffés dans le courant d'hydrogène humide, ont perdu par un premier traitement de trois heures $0^{gr},0235$, par un deuxième traitement de six heures $0^{gr},009$; un troisième traitement de sept heures n'a plus amené de perte sensible de poids. La perte totale après seize heures a été

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 1861, t. LII, p. 1190.

de $0^{gr},0325$, soit de 0,0056 du poids. $5^{gr},7865$ du fil de fer qui avait servi à produire l'acier, traités en même temps que ce dernier, n'ont perdu que $0^{gr},0025$, soit 0,00043 de leur poids.

La quantité de carbone indiquée par ce mode d'analyse est sensiblement supérieure à celle qui résulte de l'augmentation directe du poids, parce que sans aucun doute il y a divers éléments qui, outre le carbone contenu préalablement dans le fer (0,00043), sont entraînés par le courant d'hydrogène (soufre, azote, etc., etc.); mais elle montre que l'influence du silicium sur la cémentation par l'oxyde de carbone a été dans l'échantillon de fer cémenté presque insignifiante. Il faut donc admettre la décomposition directe de l'oxyde de carbone par le fer. La production de l'acide carbonique en est une preuve irrécusable, car le silicium ou les métaux étrangers se comportant de la même façon ne pourraient que fixer l'oxygène et ne donneraient dans aucun cas de l'acide carbonique.

J'ai d'ailleurs opéré sur du fer pur, préparé d'après les indications de M. Peligot, au moyen de l'oxalate de fer chauffé dans un courant d'hydrogène.

On a chauffé simultanément pendant *trois heures*, à des températures croissantes, dans un courant d'oxyde de carbone, du fer divisé (de l'oxalate); ce même fer préalablement aggloméré en présence de l'hydrogène à une très-forte chaleur, puis des fils de fer du commerce de plusieurs provenances (1).

Le tableau suivant contient les résultats de ces diverses opérations.

---

(1) Dans tous les cas, le fer a été échauffé et refroidi dans un courant d'hydrogène.

Nos des expériences.	MODE DE CHAUFFAGE et Température.	FER PUR divisé.	FER PUR aggloméré.	AUGMENTATION de poids. Fer divisé.	AUGMENTATION de poids. Fer aggloméré.	PROPORTION pour 100 de carbone acquis. Fer divisé.	PROPORTION pour 100 de carbone acquis. Fer aggloméré.	FILS DE FER.
1	Grille à gaz; température capable de ramollir et fondre le verre; cerise naissant.	gr 1,239	gr 0,664	gr 0,083	gr 9,010	6,6	1,5	Cémentation complète.
2	Fourneau sans dôme, porte du cendrier à moitié fermée; chauffage au charbon de bois; cerise clair.	2,439	1,424	0,160	0,014	6,55	0,98	Idem.
3	Même fourneau sans dôme; porte ouverte; chauffage au charbon de bois; orange foncé (fusion de l'argent).	2,482	0,938	0,030	0,065	1,21	$\frac{6,9}{1000}$	Idem.
4	Même fourneau muni de son dôme, chauffage au coke; orange clair (fusion du cuivre).	"	0,982	"	0,005	"	$\frac{5,1}{1000}$	Gros fils de 0^m,0035 complétement cémentés.

D'après ces expériences on peut suivre pas à pas l'action de l'oxyde de carbone sur le fer, et l'on constate qu'aux températures qui se produisent nécessairement dans les caisses de cémentation, le fer pur *se carbure* en même temps que le fer du commerce *se cémente*; ce qui démontre que l'affinité entre le fer et l'oxyde de carbone est directe et indépendante de la présence du silicium ou de toute autre impureté.

Sur le fer pur divisé, l'augmentation de poids, en raison de son état particulier, est considérable; sur le fer aggloméré, qui se rapproche davantage du fer forgé, la quantité de carbone qui se dépose est moindre, mais on voit qu'au cerise naissant elle est de 1,5 pour 100, au cerise clair de 0,98 pour 100, à l'orange foncé de $\frac{6,9}{1000}$, à l'orange clair de $\frac{5,1}{1000}$, quantités de carbone qui sont plus que suffisantes pour faire de l'acier.

Ces échantillons de fer carburé ont été attaqués par le brome, comparativement avec le fer pur, qui s'est dissous

d'une manière complète, tandis qu'ils ont tous laissé un résidu de carbone plus ou moins considérable.

La carburation du fer pur et l'aciération du fer du commerce par l'oxyde de carbone paraîtront incontestables après l'examen critique des diverses conditions de l'expérience.

1° La présence de l'acide carbonique et l'aciération du fer ne seraient plus une preuve de la décomposition et de l'action de l'oxyde de carbone, si les tubes employés n'étaient pas absolument imperméables et pouvaient laisser pénétrer des gaz carburés provenant du foyer.

Pour s'assurer que cette cause d'erreur n'existait pas, on a remplacé l'oxyde de carbone par de l'hydrogène, qui par lui-même ne peut produire de carburation. Dans un tube de porcelaine doublement vernissé, on a chauffé le fer sous l'influence d'un courant d'hydrogène pur et sec pendant plus de sept heures; les fils retirés ne présentaient aucune apparence d'aciération. Les tubes employés étaient donc imperméables aux gaz du foyer, puisque le fer ne s'est pas aciéré après sept heures de calcination dans un gaz inerte, auquel auraient pu venir se mélanger (dans le cas de la perméabilité) les gaz carburateurs du foyer; tandis que dans ces mêmes tubes il a été complétement converti en acier en trois heures et demie au sein de l'oxyde de carbone. C'est donc à l'action exclusive de ce gaz qu'est due l'aciération du fer.

2° La présence de l'oxygène dans le fer ayant été souvent indiquée, il fallait vérifier si une petite quantité d'oxygène combiné ou d'oxyde de fer interposé mécaniquement n'était pas la cause de la production de l'acide carbonique. On a chauffé pendant seize heures $2^{gr},884$ de fil de clavecin ($\frac{1}{4}$ de millimètre) dans un courant d'hydrogène pur et sec. Après le traitement, le fer pesait $2^{gr},8815$, ce qui représente une perte insignifiante qui ne peut même pas être attribuée en totalité au départ de l'oxygène, puisqu'il s'est dégagé une

rtaine quantité d'hydrogène sulfuré et d'ammoniaque, ui correspondent à du soufre et à de l'azote éliminés.

Ce fer privé d'oxygène a été soumis à l'action d'un coupnt d'oxyde de carbone; il s'est constamment dégagé de lcide carbonique, et après trois heures et demie l'aciéraon était complète; les fils trempés devenaient élastiques, urs à la lime, cassants, avaient en un mot toutes les propiétés de l'acier, qui disparaissaient par le recuit et reparaissaient par une nouvelle trempe.

Ainsi la production de l'acide carbonique n'est pas due la présence de l'oxygène dans le fer.

3° Dans le but de démontrer que l'acide carbonique dégagé pendant la cémentation ne provenait pas de l'air des pareils, le mode d'examen par comparaison a paru le us convenable et a été employé.

On a fait passer à une haute température, dans un tube, l'oxyde de carbone purifié et desséché avec soin. Il s'est rmé tout d'abord des quantités notables d'acide carboque provenant de la présence d'une certaine proportion air contenu dans les vaisseaux, qu'on n'expulse que très fficilement; après plusieurs heures de passage, la proiction de l'acide carbonique était devenue insensible. A moment on a introduit par le tube de dégagement un fil fer préalablement traité par l'hydrogène; immédianent l'acide carbonique s'est produit et *a continué* de se gager en proportions relativement considérables. L'action composante du fer sur l'oxyde de carbone est ainsi ndue manifeste, en dehors des causes étrangères et infiment petites, qu'il n'est pas possible de confondre avec réaction principale.

4° Enfin l'oxyde de carbone employé ayant été préparé ec des produits parfaitement purs, il ne pouvait contenir gaz carburateurs.

On a du reste puisé ce gaz à une autre source et on a obu des résultats identiques.

Du charbon de sucre, chauffé pendant sept heures à la plus haute température possible au fourneau à vent, a été ensuite fortement calciné pendant seize heures au sein de l'hydrogène. On a fait passer un courant d'acide carbonique sur ce charbon, chauffé dans un tube à double couverte au fourneau à réverbère. L'oxyde de carbone obtenu était purifié par les moyens déjà décrits. Des fils de $3^{mm},5$ de diamètre ont été complétement cémentés par ce gaz ainsi préparé.

Je crois que les expériences que je viens de rapporter démontrent que l'oxyde de carbone, aux températures qui se produisent dans les caisses de cémentation, réagit sur le fer, le carbure, le transforme en acier, en se décomposant en carbone qui se fixe et en oxygène qui produit ultérieurement de l'acide carbonique.

Cependant l'action de l'oxyde de carbone sur le fer avait été trouvée nulle par divers expérimentateurs.

Cette contradiction avec les résultats que j'ai obtenus s'explique aujourd'hui d'une manière très-simple.

Pour rendre sensible et évidente l'aciération du fer par l'oxyde de carbone, il faut opérer dans un courant un peu rapide de ce gaz.

Et voici pourquoi :

Le fer en décomposant l'oxyde de carbone produit un dépôt de charbon, de l'oxygène et finalement de l'acide carbonique. Or ce dernier gaz brûle le charbon. Par conséquent, s'il n'est pas écarté de la réaction, le dépôt de carbone, et par suite l'aciération, est impossible. On conçoit dès lors que l'oxyde de carbone sera d'autant plus actif que l'acide carbonique sera plus rapidement entraîné, détruit ou absorbé. Dans les conditions spéciales de l'expérience, il ne faut donc pas faire passer un courant trop lent de gaz.

En outre, si on opère sur des échantillons de fer un peu considérables, comme la très-petite quantité de carbone fournie par un courant très-lent de gaz a le temps de pénétrer dans la masse du fer sans pouvoir s'accumuler à la

surface et rendre sensibles les caractères de l'acier, il en résulte qu'il semble ne pas se produire de cémentation même superficielle, et que l'action de l'oxyde de carbone paraît nulle. Ce sont sans aucun doute ces circonstances qui l'ont fait jusqu'ici considérer comme telle par les chimistes qui se sont occupés de cette question. En effet, dans un courant très-lent d'oxyde de carbone, la cémentation n'est visible et appréciable, par ses caractères physiques, que lorsqu'ell est complète. Dans une cémentation ralentie à dessein, on a examiné à neuf intervalles à peu près égaux la cassure des fils, et il a été impossible après la trempe de constater un anneau cémenté, et le fer sans transition apparente s'est transformé en acier.

Au contraire, dans un courant rapide d'oxyde de carbone, des barreaux de 6 millimètres de côté, chauffés pendant six heures, ont présenté dans leur cassure, après la trempe, un anneau de $1^{mm},5$, très-distinct et dur à la lime. Il suit de là que dans la cémentation du fer par l'oxyde de carbone, il est nécessaire d'opérer dans un courant assez rapide de gaz, non-seulement pour écarter le plus promptement possible l'acide carbonique, mais aussi pour que le carbone se dépose à la surface du fer plus vite qu'il ne se propage dans sa masse, et qu'il puisse s'accumuler de manière à présenter, après la trempe, l'anneau distinct et caractéristique de l'aciération.

Dans la pratique, l'oxyde de carbone conserve naturellement toute son activité. Au contact du charbon de bois, qui est le cément ordinaire, l'acide carbonique provenant soit de la cémentation, soit du foyer, est incessamment détruit et converti en oxyde de carbone. Si l'on ajoute que les hydrogènes carbonés, dégagés par le charbon neuf, concourent efficacement à décomposer l'acide carbonique, on voit que l'atmosphère des caisses de cémentation est sans cesse purifiée de tout gaz comburant capable d'entraver les effets de l'oxyde de carbone.

C'est du reste ce qui a été nettement démontré par M. Cailletet. Dans une communication très-importante qu'il a faite dernièrement à l'Académie (1), il a publié l'analyse du mélange gazeux au sein duquel s'opère la cémentation industrielle, et il a constaté : qu'après cinq heures de mise en feu, il existe 20 pour 100 d'acide carbonique, mais qu'alors les fils de fer placés comme témoins n'étaient pas cémentés même superficiellement, ce qui s'explique fort bien.

Dans la période de cémentation, au contraire, il n'existait pas trace d'acide carbonique.

La composition des gaz était :

	Après trente-deux heures de chauffe.	Après soixante heures de chauffe.
Hydrogène	39,80	37,76
Oxyde de carbone	15,30	16,32
Acide carbonique	00,00	00,00
Azote	44,90	45,92
	100,00	100,00

Le fourneau s'est refroidi lentement et le fer a été trouvé fortement cémenté.

M. Cailletet a reconnu en outre que l'eau qui avait servi à laver 70 litres de gaz pendant l'opération ne contenait aucune trace de cyanure, et l'examen des tubes n'indiquait pas non plus la présence de cyanures volatils.

Les cyanures ne se produisent donc pas dans les caisses de cémentation, et les seuls agents carburateurs sont les hydrogènes carbonés, le charbon et l'oxyde de carbone. Ce dernier, dans l'opération industrielle, a une part considérable; son action est lente relativement à celles des hydrogènes carbonés et du charbon, mais cette lenteur est une des conditions mêmes du succès de l'opération.

Dans le procédé ordinaire de cémentation, on évite avec

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* du 13 février 1865, t. LX, p. 345.

raison de mettre le fer en contact avec du charbon en poudre fine, qui aurait une action trop prompte, et en réalité on laisse prépondérante l'action de l'oxyde de carbone, qui ne semble pouvoir produire de fonte qu'avec une extrême difficulté.

En effet, après avoir répété un grand nombre d'expériences, dont le résultat définitif était toujours la production de l'acier, il importait de vérifier s'il était possible d'obtenir de la fonte.

Dans ce but on a soumis pendant quatorze heures à l'action d'un courant d'oxyde de carbone un fil de clavecin (de $1^{mm},5$ de diamètre), qui après ce temps avait conservé tous les caractères de l'acier.

Il a été de nouveau calciné au sein de l'oxyde de carbone pendant trente-six heures (total, cinquante heures), à la température la plus élevée possible dans le fourneau à tube.

Le produit obtenu n'était pas de la fonte, le fil ne s'était pas ramolli ni déformé sur aucun point; soumis alternativement au recuit et à la trempe, il présentait encore les caractères de l'acier, avec cette seule particularité qu'après un recuit lent et graduel il conservait une rigidité très-notable.

Craignant que le défaut de division du fer traité n'eût été un obstacle à l'opération, on a agi sur de la limaille de fer de Suède pendant à peu près le même temps, et, à une température plus que suffisante pour déterminer la fusion de la fonte, s'il s'en était produit, le résultat a été le même. On n'a obtenu qu'une limaille aciérée, qui trempée rayait le verre, et qui ensuite redevenait douce et malléable par le recuit.

Peut-on conclure de ces résultats que l'action carburante de l'oxyde de carbone est exactement limitée au degré qui constitue l'acier, qu'elle ne peut jamais le dépasser et produire de la fonte?

Faut-il admettre comme conséquence que dans les hauts fourneaux le fer réduit, carburé, transformé en acier par l'oxyde de carbone, entre en fusion sous l'influence de la température élevée et ne se transforme ultérieurement en fonte que par son contact réel et immédiat avec le charbon qui fait partie du mélange.

Quoi qu'il en soit, cette résistance à la surcarburation du fer est remarquable et justifie le procédé actuel d'aciération.

Par le contact du charbon trop fin, on ne serait pas maître, en effet, de ne faire réagir que la quantité rigoureusement nécessaire pour donner au fer les quelques millièmes de carbone qu'il lui faut pour se transformer en acier; tandis qu'on peut mettre en présence du fer un grand excès d'oxyde de carbone, et prolonger pendant longtemps l'opération avant qu'il y ait à craindre de dépasser le but et de faire de la fonte.

Par l'oxyde de carbone on peut produire divers degrés d'aciération sans que les molécules du fer puissent jamais être souillées, en quelque sorte, d'un excès de carbone qu'il est presque impossible ensuite de ramener à la quantité exactement nécessaire.

C'est cette difficulté que l'on rencontre dans la production de l'acier lorsque, traitant du fer sursaturé de carbone, de la fonte, en un mot, par des agents oxydants, on cherche à revenir et à s'arrêter rigoureusement à la quantité de carbone convenable. On est exposé à en laisser trop ou trop peu, et il n'est guère possible qu'une combustion qui s'opère sur des millièmes de carbone, disséminés dans des masses considérables de métal, puisse jamais devenir asset précise pour y laisser le carbone exactement et également distribué et fournir de l'acier de bonne qualité. C'est pour cette raison que les divers procédés de transformation de fonte en acier, quelque ingénieux qu'ils soient, n'ont jusqu'ici donné que des résultats inconstants et des produits

intermédiaires entre la fonte et l'acier, qui peuvent avoir leur emploi et leur très-grande utilité, comme l'acier Bessemer, mais qui sous aucun rapport ne sont comparables à l'acier de cémentation.

S'il pouvait encore rester quelque doute sur la décomposition de l'oxyde de carbone par le fer, il suffirait pour les dissiper de rappeler la remarquable expérience par laquelle M. H. Sainte-Claire Deville a dissocié l'oxyde de carbone en ses éléments, carbone et oxygène, par la seule action de la chaleur (1).

2° *Carburation du fer par contact ou cémentation.*

Ce que nous venons de voir de l'action de l'oxyde de carbone va nous faciliter l'étude de l'aciération par contact. Il est évident qu'il faut écarter de l'opération ce gaz comme toute autre substance volatile carburée, et qu'on doit par cela même agir dans des conditions différentes de celles où l'on s'est placé jusqu'ici.

Voici comment j'ai opéré :

On a disposé dans un tube de porcelaine doublement vernissé, c'est-à-dire imperméable aux gaz du foyer, une petite lame de fer doux s'appuyant sur les bords d'une nacelle de porcelaine.

Sur la lame de fer on a placé un diamant. Avant de chauffer le tube, on a fait passer un courant d'hydrogène purifié et desséché avec le plus grand soin. Lorsque après plusieurs heures de dégagement ce tube avait été complétement purgé d'oxygène et que par cela même il ne pouvait se produire aucune trace d'oxyde de carbone servant de véhicule au carbone, il fut fortement chauffé pendant quelque temps, puis on le laissa refroidir après l'avoir retiré du fourneau.

L'opération s'était ainsi effectuée dans un court espace

---

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LX, p. 317.

de temps, au sein de l'hydrogène et en l'absence de tout gaz carburateur; elle était donc à l'abri de toute objection.

Après avoir ouvert le tube, on a trouvé que le diamant avait, sur la lame de fer, fait un trou comme à l'emporte-pièce et qu'il était tombé dans la nacelle à côté d'un petit globule de fonte.

Dans une opération analogue, cinq petits diamants ont traversé une lame de fer doux et ont donné, en disparaissant, des globules de fonte très-bien fondus.

Dans une troisième expérience, on a opéré avec un diamant plus gros et une lame de fer plus épaisse. Le diamant a percé la lame dans laquelle il est resté engagé.

Enfin, dans une quatrième expérience, on a fait passer le courant d'hydrogène sur un fil de fer de $1^{mm},5$, dont la moitié était noyée dans la poussière *pure* de diamant contenue dans une petite nacelle de platine. La partie plongeant dans la poussière de diamant a été cémentée; l'autre partie ne l'a pas été, bien que dans l'hypothèse de la volatilité du carbone cela eût dû arriver, puisque le courant d'hydrogène pouvait en entraîner les vapeurs sur l'autre moitié du fil de fer qui était à découvert (1).

L'action du diamant sur le fer est donc purement locale. Elle est limitée au point de contact. Le carbone n'est point volatil et ne cémente pas à distance.

Quant à son mode de pénétration, il se propage dans la masse du fer par imbibition et, comme on l'a dit, par cémentation.

L'expérience, en effet, démontre que c'est ainsi que la combinaison s'opère.

On a pris un barreau de fer incomplétement cémenté, et

(1) L'opération a été répétée sur des fils de $1^{mm},5$ et sur des lames de $\frac{1}{4}$ de millimètre qui, pour les priver d'azote, avaient été préalablement traitées pendant dix-sept heures par un courant d'hydrogène. Ils ont été complétement cémentés par la poussière de diamant, et, par conséquent, sans la présence et le concours de l'azote.

après s'être assuré qu'après la trempe il y était resté un noyau bien défini et attaquable à la lime, on l'a chauffé dans un tube de porcelaine dans lequel passait un courant d'hydrogène *parfaitement desséché*. Au bout de plusieurs heures, le barreau trempé et brisé ne présentait plus qu'un grain uniforme dans toute sa masse. C'était toujours de l'acier, mais qui en moyenne s'était adouci, par suite du transport du carbone de la surface au centre. Comment expliquerait-on cette égale répartition, sans reconnaître que le carbone chemine de molécule à molécule et que l'acier se forme réellement par cémentation.

La pratique pourrait tirer avantage de cette observation.

Dans la préparation ordinaire de l'acier, les barres de fer sont irrégulièrement cémentées; les couches extérieures qui sont en contact immédiat avec l'oxyde de carbone et le charbon le sont plus, et les couches intérieures le sont moins. Cette différence, malgré la durée de l'opération qui est considérable, doit se maintenir puisque la cause qui la produit est permanente. C'est cette inégalité de composition qui, en partie, rend l'acier de cémentation inférieur à l'acier fondu.

Il semble possible de donner à l'acier de cémentation une complète homogénéité quant au carbone. Il suffira pour cela de chauffer, pendant un temps que l'expérience indiquera, les barres cémentées par les moyens ordinaires, en l'absence du charbon, dans une atmosphère inerte, telle que l'azote, l'hydrogène (1), qui ne puisse ni enlever ni fournir de carbone à l'acier déjà formé.

De cette manière, il s'établira entre les couches plus riches et les couches plus pauvres un partage égal et une parfaite identité de composition. Cet acier ainsi traité devra, après avoir été forgé, se rapprocher beaucoup de

---

(1) L'opération pourrait être faite sans inconvénient dans un courant très-lent, par cela même presque inactif, d'oxyde de carbone.

l'acier fondu. Les expériences en petit faites dans ce sens ne permettent pas d'être affirmatif, car c'est à l'usage seulement que l'on peut apprécier la valeur d'un acier ; mais cette indication mérite d'autant plus de confiance que, dans le travail de l'acier, on sait quelle influence favorable exercent les recuits successifs sur la qualité de ce produit.

Après avoir employé le carbone pur (le diamant), on a opéré avec de la plombagine ou du charbon de sucre longtemps calciné au sein d'un courant d'hydrogène pur et sec, et à une température élevée on a introduit dans le tube de porcelaine, par le tube de dégagement, un fil de fer de $1^{mm},5$ de diamètre. En trois minutes l'extrémité du fil engagé dans la poussière de carbone a été fondue et transformée en fonte, dont on a plus tard retrouvé les globules. On a laissé s'abaisser la température, et dans ce même espace de temps un autre fil de fer a été transformé en acier très-dur et d'un grain très-fin.

Le charbon de sucre préalablement calciné pendant douze heures, à une forte chaleur, et finement pulvérisé, a pu en dix heures cémenter presque à cœur un barreau de fer de 6 millimètres de côté, et complétement des fils de $3^{mm},5$ de diamètre.

Le même charbon à une température plus élevée, en six heures, a converti en fonte *par cémentation* un barreau semblable.

N'est-il donc pas évident qu'au *seul contact du charbon* s'accomplit la carburation du fer, et qu'on peut obtenir à volonté de l'acier ou de la fonte, selon la division du charbon, la durée et la température de la calcination.

Résumé.

Des expériences qui précèdent je crois pouvoir tirer les conclusions suivantes :

1° Le fer est carburé et converti en acier par l'oxyde de carbone.

L'oxyde de carbone, étant un agent très-lent d'aciération, ne peut dépasser que très-difficilement la limite de la cémentation; ce qui explique les avantages du procédé actuel, dans lequel, en n'employant pas le charbon en poudre fine, mais seulement concassé, on diminue l'action trop vive de celui-ci pour laisser agir de préférence l'oxyde de carbone.

L'oxyde de carbone ne pénètre pas dans l'intérieur du fer. Il dépose son carbone sur la surface décomposante extérieure, ainsi que le prouve l'anneau que l'on observe dans un barreau cémenté par ce gaz, et l'aciération se propage jusqu'au centre, selon la marche naturelle de la cémentation.

2° Le fer est carburé, converti en acier, puis en fonte au contact du charbon pur (diamant).

Le carbone, sans être volatil, se combine par le simple contact avec la surface extérieure du fer et pénètre dans les couches intérieures en cheminant de molécule à molécule, ce qui prouve que l'idée et l'expression ancienne de *cémentation* sont parfaitement exactes.

3° Dans la cémentation ordinaire, l'oxyde de carbone et le charbon concourent simultanément à la conversion du fer en acier.

Quelques agents accessoires, tels que les hydrogènes carbonés provenant soit du charbon imparfaitement calciné, soit de matières animales ajoutées, peuvent activer la cémentation, mais le carbone fourni par ces produits carburés n'est jamais qu'un faible appoint à l'aciération, qui s'opère presque exclusivement par le contact du charbon et par l'oxyde de carbone; car eu égard à la petite quantité d'hydrogène carboné contenue dans le charbon, il n'est pas douteux que c'est à ces deux sources abondantes et permanentes que le fer puise la plus grande partie du carbone qui lui est nécessaire pour se transformer en acier.

4° Le fer privé d'azote peut s'aciérer sous l'influence

du carbone pur fourni par le diamant ou l'oxyde de carbone. Ce fait, dont j'ai donné deux preuves nouvelles, avait déjà été démontré par M. Caron, qui a cémenté du fer privé d'azote par l'hydrogène protocarboné.

5° Les cyanures ne concourent nullement à l'aciération, puisque les expériences de M. Cailletet ont prouvé qu'il ne s'en forme pas dans les caisses de cémentation.

Enfin, je terminerai par quelques considérations sur la cémentation industrielle et sur les qualités de l'acier.

Il est bien démontré que le carbone pur, sans le secours et à l'exclusion de toutes autres substances, peut carburer le fer pur et le transformer en acier. C'est donc l'élément essentiel de l'aciération.

Sans aucun doute la préexistence ou l'addition de matières étrangères peut influer notablement sur les qualités de l'acier; il est possible que du *carbone de fer pur* soit un acier qui ne possède pas les propriétés diverses que réclame l'industrie, et qu'il faille une petite quantité de certaines substances pour les lui communiquer; mais, quelque réelle que soit l'action de ces divers corps, le carbone conservera toujours, dans la théorie et la pratique de l'aciération, le rôle principal qui lui appartient. Jusqu'à ce qu'on ait fabriqué, avec du fer et des substances autres que du carbone, un composé qui ait la propriété spéciale et caractéristique de l'acier, de devenir dur et élastique par la trempe et de reprendre sa douceur et sa malléabilité par le recuit, il n'existe aucun motif basé sur l'expérience pour cesser de considérer la combinaison du fer avec le carbone comme l'*acier type*, qu'on peut modifier très-diversement en l'associant à d'autres éléments, mais qu'on détruit toujours d'une manière certaine en brûlant son carbone, qui est la base de l'aciération.

Cette opinion est partagée par un grand nombre de chimistes et d'industriels. Cependant M. Saunderson a cherché à établir que le charbon, l'oxyde de carbone, l'ammo-

niaque, les hydrogènes carbonés purs et isolés sont impropres à la cémentation; qu'il faut le concours mutuel de l'azote et du carbone pour transformer le fer en acier, et il a constaté la présence de l'azote dans l'acier, sans toutefois se prononcer sur son indispensabilité.

M. Fremy a attribué à l'azote un rôle tout à fait spécial et indispensable dans la cémentation, et adoptant l'idée de M. Saunderson, il a admis : que le charbon pur n'acière pas; que la cémentation ne peut être exclusivement produite par un corps carburé volatil, puisque d'après lui le gaz de l'éclairage ne forme que de la fonte, tandis que la présence préalable de l'azote dans le métal donne immédiatement naissance à l'acier; que c'est la proportion d'azote qu'un fer contient qui, au moment de la carburation, détermine le degré de l'aciération; que l'acier n'est pas un simple carbure, mais bien du fer azoto-carburé.

Cependant, rendant cette définition moins absolue, M. Fremy a admis que le phosphore ou un autre métalloïde est apte à remplacer l'azote et jouer le même rôle que lui, par cela même que l'acier peut ne pas être exclusivement un azoto-carbure de fer. En outre, il a reconnu que, conformément aux idées émises par M. Chevreul, il y a plusieurs familles d'acier.

Les opinions de M. Fremy ont soulevé diverses objections.

En n'employant que du carbone pur (hydrogène protocarboné, diamant ou oxyde de carbone) pour la cémentation, et en se mettant à l'abri de l'azote extérieur, on n'a plus à compter qu'avec la quantité de ce métalloïde que peut renfermer naturellement le fer. Cette quantité qui devient inappréciable dans le fer traité par l'hydrogène, a été reconnue infinitésimale dans l'acier par des expérimentateurs très-habiles (1) : MM. Marchand, Schaffaütl, Bouis,

---

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* du 17 juin 1861, p. 1251.

Boussingault, et si elle était réellement la cause et la mesure de l'aciération, il suit de là que cette dernière serait à peu près nulle. En outre, si l'hydrogène enlève l'azote au fer (Fremy), et si l'azote est indispensable à la constitution de l'acier, la formation de celui-ci serait impossible dans un courant d'hydrogène. Or l'expérience démontre le contraire. Donc l'azote n'est pas partie constitutive de l'acier.

Dans l'état où se trouve la question, il est difficile de décider si le meilleur acier est un carbure de fer pur ou un phospho-carbure, un silico-carbure, un mangano-carbure, un chromo-carbure, un titano-carbure, un tungsto-carbure de fer, etc., etc., puisque tour à tour il peut renfermer des substances nombreuses qui, à titre égal, peuvent être considérées comme éléments constitutifs.

Si dans la pratique il semble que, pour obtenir les aciers répondant aux besoins variés de l'industrie, il faut que les fers renferment divers métaux ou métalloïdes, il est surtout indispensable qu'ils soient exempts de certaines impuretés, par exemple de soufre, qui est un obstacle à la carburation et à la bonne qualité de l'acier.

L'hydrogène est l'agent qui élimine le plus efficacement cette substance sous la forme d'hydrogène sulfuré, et il existe en abondance dans les caisses de cémentation (37 et 39 pour 100), ainsi que l'a constaté M. Cailletet.

Le charbon de bois neuf par sa calcination dégage, pendant fort longtemps, de l'hydrogène, qui exerce sur le fer et sur les métaux qui l'accompagnent une action épurante en formant de l'hydrogène sulfuré, et il renferme des alcalis qui fixent le soufre en se transformant en sulfures alcalins. On conçoit que les quantités d'hydrogène et d'alcali que renferme le charbon *neuf* soient très-suffisantes pour compléter la purification d'un fer déjà sensiblement pur, et par suite faciliter l'action aciérante du charbon et de l'oxyde de carbone. Mais si le fer est très-sulfuré, son épuration et son aciération restent imparfaites, et l'acier est de mauvaise qualité.

En outre, le charbon de bois, qui a déjà servi dans les caisses de cémentation, a perdu la plus grande partie de son hydrogène, en sorte que le transport du soufre, par l'intermédiaire de ce gaz, ne peut plus s'opérer sur les alcalins, qui eux-mêmes, transformés en sulfures dans une première opération, sont devenus inactifs.

Ces deux causes réunies, ainsi que la modification qu'éprouve le charbon par la chaleur qui amoindrit son action directement carburatrice sur le fer et sa faculté décomposante de l'acide carbonique, contribuent à diminuer d'une manière très-sensible l'efficacité du cément (1), et on s'explique ainsi pourquoi il est indispensable, dans la pratique, de renouveler le cément en tout ou en partie, et comment on a obtenu de bons résultats par l'emploi des matières hydrogénées et azotées.

En effet, en employant comme cément la houille qui dégage en abondance de l'hydrogène et de l'ammoniaque, j'ai pu préparer avec des fers très-ordinaires des aciers de bonne qualité. Mais on avait eu soin d'ajouter une certaine quantité de carbonate de baryte ou de chaux destinés à fixer tout le soufre de la houille et celui que pouvait contenir le fer. Dans ces conditions, l'opération réussit très-bien (2).

L'ammoniaque doit être considérée comme un agent de réduction et d'épuration très-énergique. Son intervention à ce double point de vue peut être très-utile dans la cémentation.

MM. Saunderson et Fremy ont attribué les avantages de son emploi au concours, d'après eux indispensable, de l'a-

---

(1) Les alcalis du charbon et les cendres que souvent on ajoute au cément ne forment pas de cyanures, mais servent en réalité à épurer le fer du soufre qu'il peut contenir en décomposant l'hydrogène sulfuré qui se produit intermédiairement.

(2) L'addition au cément, de carbonate de baryte, de chaux, d'un alcali quelconque, rendra toujours plus facile, plus complète l'épuration, et par suite la cémentation du fer.

6.

zote apporté par ce gaz; sa véritable action paraît consister plutôt dans l'hydrogène qui, à l'état naissant, opère la réduction et la désulfuration complète du fer et des autres métaux qu'il renferme, dont la combinaison ultérieure forme ce qu'on peut appeler l'*alliage aciéreux*. Cet alliage selon sa nature communique à l'acier des qualités spéciales.

En résumé, la théorie de l'aciération, telle qu'elle ressort des expériences que nous avons rapportées, est en concordance parfaite avec les faits de la pratique, et le procédé actuel est peut-être le meilleur qu'on puisse employer pour fournir au fer l'élément essentiel, le carbone. Il peut exister des moyens ou des agents différents et plus rapides de carburation, mais ce serait une erreur que de leur supposer une influence particulière sur les qualités de l'acier.

Pour produire le carbure de fer, le carbone peut être apporté par des corps solides ou gazeux. Pourvu qu'il soit pur, qu'il se dépose et se propage lentement, que sa répartition soit aussi égale que possible dans la masse du fer, la source d'où il vient est indifférente. Ces conditions essentielles, le procédé actuel les remplit d'une manière constante et économique; ce n'est donc pas lui qui doit être modifié pour l'amélioration des aciers. Les fabricants savent, d'ailleurs, que pour obtenir de bons aciers il faut employer avant tout de bons fers, et ils sont bien convaincus que le progrès à réaliser consiste moins dans le mode de carburation que dans la recherche des substances qui donnent aux aciers les meilleures qualités.

Cette étude, pour être précise et rigoureuse, devrait porter sur des substances pures. Car, si pour modifier les aciers il est aisé d'ajouter aux fontes du commerce qui les produisent divers métaux, il est difficile de déterminer la véritable influence de chacun d'eux en présence de produits complexes et souvent mal définis.

Il faudrait donc obtenir à l'état de pureté le fer et aussi tous les éléments auxquels on devra successivement l'asso-

cier pour étudier les qualités spéciales de chaque espèce d'acier, mais on rencontre des difficultés que l'insuffisance des procédés actuels de préparation ne permet pas toujours de surmonter (1).

Toutefois ces recherches, quelque imparfaites qu'elles doivent être, auront une utilité relative pour la pratique industrielle; c'est en me plaçant à ce point de vue que je les ai entreprises, et c'est avec ces réserves que j'en publierai les résultats lorsqu'ils me paraîtront présenter quelque intérêt.

---

(1) Les moyens qui jusqu'ici m'ont paru préférables pour obtenir à peu près purs le fer et certains métaux, sont l'amalgamation électro-chimique pour ceux qui se prêtent à ce genre de combinaison, et la calcination des oxalates, des carbonates, des azotates, etc., au sein d'un gaz réducteur pour ceux dont les oxydes sont facilement réductibles. Pour unir les métaux au fer, j'emploie :

1° Le mélange de leur amalgame respectif dans certaines proportions. Cet amalgame multiple placé dans un cylindre de fer est chauffé et simultanément soumis à une pression graduelle et très-énergique. Le mercure est alors volatilisé, et les molécules du fer et celles des autres métaux se soudent à la manière de la mousse de platine. Il se forme ainsi une masse métallique que l'on cémente ensuite par les moyens ordinaires.

2° Le mélange des oxalates, carbonates, azotates, etc., calciné dans une atmosphère réductive, puis fortement comprimé jusqu'à consistance métallique.

Le fer provenant de l'oxalate et réduit par l'hydrogène peut être additionné de charbon pur en poudre et fournir directement de l'acier par compression et après calcination convenable.

Enfin au chalumeau à gaz hydrogène et oxygène, dans l'appareil employé par M. Deville pour la fusion du platine, on peut calciner les cylindres devenus métalliques par compression, et préparer des aciers fondus complétement exempts du soufre, du carbone et des impuretés qu'apportent les gaz d'un foyer ordinaire.

SUR LES LOIS DU DÉGAGEMENT DE LA CHALEUR PAR LE PASSAGE D'UN COURANT ÉLECTRIQUE DANS LES CONDUCTEURS MÉTALLIQUES ET DANS LES VOLTAMÈTRES;

Par M. F.-P. LE ROUX.

I.

1. Le principe si fécond de l'équivalence des forces naturelles est venu ouvrir des voies nouvelles à l'étude de l'électricité dans ses rapports avec les actions chimiques, magnétiques et surtout calorifiques. C'est ainsi que les lois de Joule et d'Edmond Becquerel sur la chaleur dégagée dans les conducteurs par le passage des courants électriques ont été le point de départ d'un grand nombre de travaux du plus haut intérêt, en particulier de la part de M. Favre, sur la comparaison des chaleurs degagées par une même combinaison chimique s'effectuant soit librement, soit dans l'intérieur d'un élément voltaïque, sur les relations qui peuvent exister entre les forces électromotrices et les chaleurs d'oxydation des métaux, etc.

L'objet du présent travail est d'appeler l'attention sur un point négligé jusqu'ici, et qui cependant, comme on le verra, offre un véritable intérêt dans l'étude des phénomènes électriques.

2. D'après la loi de Joule, vérifiée et étendue au cas des conducteurs liquides par Edm. Becquerel, *la chaleur dégagée pendant l'unité de temps par le passage d'un courant d'intensité i dans une portion quelconque du circuit d'une pile donnée* a pour expression

$$w_1 = \mathrm{K} r i^2 \qquad (1)$$

r étant la résistance de cette portion du circuit, et K un certain coefficient.

La quantité de chaleur w dégagée pendant un temps

quelconque t sera, vu l'uniformité supposée du courant,

(2) $$w = w_1 t = K r i^2 t.$$

Or, si R représente la résistance du circuit total, A la somme algébrique des forces électromotrices qui fonctionnent dans la pile donnée, on sait que l'intensité du courant est donnée par la formule

(3) $$i = \frac{A}{R}.$$

Si maintenant avec Joule, Faraday, Pouillet, E. Becquerel et autres physiciens nous appelons *équivalent d'électricité* la quantité de cet agent qui, par son passage dans un voltamètre contenant de l'eau, met en liberté 1 équivalent d'hydrogène, nous savons que le nombre des équivalents d'électricité mis en jeu pendant l'unité de temps est proportionnel à l'intensité. Alors, en prenant pour unité d'intensité celle qui correspond au dégagement de 1 équivalent d'électricité pendant le temps 1, on aura, pour la quantité e de celle-ci qui sera dégagée pendant le temps t,

$$e = it,$$

d'où

(4) $$i = \frac{e}{t}.$$

En substituant à i ses valeurs (3) et (4) dans la formule (2), il vient

(5) $$w = KA \frac{r}{R} \cdot \frac{e}{t} \cdot t = KAe \frac{r}{R}.$$

Telle est l'expression de la chaleur qu'une quantité e d'électricité provenant de la source considérée dégage par son passage dans la portion de circuit dont la résistance est r. Pour avoir la chaleur W dégagée dans le circuit total, il suffit de faire $r = R$ dans (5); on a alors

$$W = KAe,$$

et par conséquent la quantité de chaleur correspondant

dans le circuit total à 1 équivalent d'électricité est représentée par

$$\frac{W}{e} = KA.$$

C'est ce qu'on a appelé la *chaleur voltaïque.*

Pour une pile donnée la chaleur voltaïque est donc constante et ne dépend que de la force électromotrice A de cette pile et du coefficient K.

Cette expression, qui résume d'une manière frappante les lois de Faraday, Pouillet, Joule, de la Rive, Favre, a été donnée sous une forme un peu différente par M. Edm. Becquerel (*), et depuis plusieurs observateurs l'ont prise pour point de départ de leurs recherches.

3. Examinons maintenant les conséquences de cette formule.

La seule conséquence légitime qu'on en puisse tirer, c'est que, pour une même source, la quantité de chaleur correspondante à une quantité donnée d'électricité est proportionnelle à la force électromotrice du courant qui met en jeu cette quantité d'électricité.

Mais dire *en général* que la quantité de chaleur correspondante à l'équivalent d'électricité est proportionnelle à la force électromotrice de la pile, c'est admettre implicitement que le coefficient K est constant pour toutes les sources d'électricité, et qu'il ne dépend que du choix des unités. C'est ce que tout le monde paraît avoir fait jusqu'ici depuis les travaux de Joule et de M. Edm. Becquerel, sans pourtant que ces physiciens donnent de la constance de ce coefficient une seule raison *à priori,* non plus qu'une vérification expérimentale.

La question de la constance de ce coefficient est d'une grande importance par les conclusions qu'il y a lieu d'en tirer et que j'essayerai d'esquisser ci-après : aussi ai-je

(*) *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. XLVIII, p. 282; 1856.

cru utile pour l'éclaircir d'entreprendre depuis longtemps une série de comparaisons entre les quantités de chaleurs dégagées dans un même conducteur par des courants d'intensités égales, mais de provenances différentes, à savoir courants hydro-électriques divers, thermo-électriques, d'induction, etc.

En attendant les résultats de ces expériences, on peut établir *à priori* la constance du coefficient dont il s'agit sous certaines conditions.

4. Commençons par bien en préciser la signification en faisant choix des unités.

Unité ou *équivalent d'électricité*, celle qui dégage de HO 1 *gramme* d'hydrogène, ou une quantité équivalente de l'élément électro-positif d'un composé binaire de même formule que HO;

Unité d'intensité, celle qui correspond au passage *d'un équivalent d'électricité* pendant l'*unité de temps;*

Unité de temps, la minute;

Unité de force électromotrice, celle qui donne l'*unité d'intensité* dans le circuit total de *résistance unité;*

Unité de résistance, celle d'*une colonne de mercure ayant* 1 *mètre de longueur et* 1 *millimètre carré de section;*

Unité de chaleur ou *calorie*, la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 0 à 1 degré la température de 1 gramme d'eau.

Remarquons qu'il résulte du choix des unités que la *force électromotrice* A sera précisément exprimée par le nombre d'équivalents d'électricité dégagés par le courant pendant le temps 1 dans un circuit total de résistance 1.

Cela posé, si dans la formule

$$w_1 = Kri^2,$$

nous faisons $i = 1$, $r = 1$, il reste $w_1 = K$, c'est-à-dire que K est le nombre de calories dégagées pendant le temps 1 dans un conducteur de résistance 1 par l'intensité 1.

Pour pouvoir donc affirmer que K ne dépend que du choix des unités, il faudrait avoir vérifié que quelle que soit la provenance d'un courant, du moment que son intensité est la même, il échauffe de la même quantité un même conducteur. Les observateurs ont jusqu'à présent négligé ce côté de la question. Chacun d'eux s'est contenté de faire varier l'intensité du courant produit par une pile, composée toujours d'éléments de même nature, le plus souvent en même nombre.

On pourrait regarder comme une vérification indirecte de la constance du coefficient qui nous occupe, la proportionnalité, si elle était démontrée, des chaleurs voltaïques (*voir* plus haut la définition de ce terme) aux forces électromotrices. Mais tous les travaux faits sur ce sujet montrent que cette proportionnalité n'est qu'approximative, de telle sorte qu'on ne saurait dire si les différences observées tiennent aux erreurs d'observation, au défaut de constance de K ou à toute autre cause.

5. Les lois que nous venons de rappeler prouvent seulement que lorsque la *nature* et la *force électromotrice* d'une pile sont déterminées, le coefficient K est constant. On doit donc, jusqu'à nouvel ordre, regarder ce coefficient comme fonction de la *nature* et de la *force électromotrice* de la source d'électricité.

Nous allons essayer de démontrer que cette fonction est indépendante de l'une au moins de ces variables.

1° *Si* K *ne dépend pas de la* nature *de la source d'électricité, il ne peut dépendre non plus de sa* force électromotrice.

Soient deux éléments électromoteurs A et A'; les chaleurs voltaïques de ces deux éléments seront

$$\frac{W}{e} = f(A) \times A \quad \text{et} \quad \frac{W'}{e} = f(A') \times A',$$

en posant $K = f(A)$, puisque nous supposons en ce moment que K ne dépende que de la valeur de A.

Associons ces deux éléments en tension, en les faisant agir dans le même sens; d'après la loi de Ohm, que nous supposons vraie dans tous les cas, la force électromotrice résultante sera A + A′, et la chaleur voltaïque de la pile ainsi composée sera

$$\frac{U}{e} = f(A + A') \times (A + A').$$

Je dis maintenant que U = W + W′, si on suppose que la quantité e d'électricité soit la même dans les trois cas; en effet, les chaleurs voltaïques étant indépendantes de l'intensité du courant, nous pouvons considérer en particulier le cas où les deux éléments séparés et leur ensemble produiraient des courants d'intensités égales (il suffirait pour cela de disposer convenablement des résistances); dans ce cas tout devra se passer de la même manière dans chacun des deux éléments, qu'ils soient séparés ou réunis, il ne devra y avoir aucune action nouvelle, chimique ou autre, et comme d'ailleurs les quantités de chaleur dégagées dans le circuit par le passage du courant sont dans un rapport déterminé avec les actions qui déterminent ou accompagnent le dégagement de l'électricité, il en résulte que chaque élément donnera lieu dans ce cas à la même quantité de chaleur pour une même quantité d'électricité, qu'il soit seul dans le circuit ou qu'il soit associé à d'autres. C'est-à-dire, qu'au moins dans le cas où on maintient l'intensité toujours la même, on aura U = W + W′ pour une même quantité d'électricité dégagée.

On conclut de là que

$$(6) \quad f(A + A') \times (A + A') = f(A) \times A + f(A') \times A'.$$

Posons $A = x A'$, x étant un nombre quelconque, et faisons, pour abréger, $A' = 1$; il vient

$$(7) \qquad f(x + 1) \times (x + 1) = f(1) + f(x) \times x.$$

En différentiant et supprimant le facteur commun dx, il vient

$$f'(x+1)\times(x+1)+f(x+1)=f'(x)\times x+f(x).$$

Les deux membres de cette égalité ne différant que par le changement de x en $x+1$, on en conclut que

$$f'(x)\times x+f(x)=\text{une constante.}$$

D'où, par une nouvelle différentiation,

(8) $$f''(x)\times x+f'(x)+f'(x)=0.$$

Si pour abréger l'écriture nous posons $f'(x)=y$, cette égalité devient

$$\frac{dy}{dx}x+2y=0 \quad \text{ou} \quad xdy+2ydx=0;$$

l'intégrale est

$$y=\frac{C}{x^2},$$

donc

$$f'(x)=\frac{C}{x^2},$$

et par conséquent

(9) $$f(x)=C'-\frac{C}{x}.$$

Introduisons dans (7) cette valeur de $f(x)$, il vient

$$\left(C'-\frac{C}{x+1}\right)(x+1)=C'-C+\left(C'-\frac{C}{x}\right)x;$$

d'où, en effectuant et réduisant,

$$0=-C,$$

et par conséquent

$$f(x)=C'.$$

La valeur de K, considérée comme fonction de la force électromotrice, est donc constante.

2° *En supposant que* K *dépende de la* nature *des élé-*

ments électromoteurs, il ne dépend pas de la force électromotrice de la pile, lorsque cette pile est composée d'éléments tous de même nature.

Considérons une pile de $m+n$ éléments, associés en tension, ayant tous la même force électromotrice A. La force électromotrice de cette pile sera, d'après la loi de Ohm, $(m+n)$ A.

Si donc $K = F(N, A)$, N étant une variable caractérisant la nature de l'élément, et que, pour abréger, nous appelions $f(A)$ ce que devient $F(N, A)$ pour une valeur donnée de N, le raisonnement que nous avons fait plus haut sera encore applicable et donnera comme précédemment

$$f[(m+n)A] \times (m+n)A = f(mA) \times mA + f(nA) \times nA,$$

ce qui conduit encore à $f(A) =$ *constante*.

3° Nous venons d'établir que si K ne dépend pas de la nature des éléments de la pile, il ne dépend pas non plus de leur force électromotrice, et que s'il dépend de leur nature, il ne dépend pas de la force électromotrice lorsque la nature est déterminée. Il en faut conclure qu'il est absolument indépendant de la force électromotrice.

Supposons maintenant deux piles de forces électromotrices A et A′ et de natures différentes, caractérisées, l'une par un coefficient K, l'autre par un coefficient K′. Attelons ces deux piles en tension, la force électromotrice de la nouvelle pile ainsi formée sera $A + A'$, et la nature de cette pile sera caractérisée par un coefficient K_1, qui dépendra de K et de K′, et du rapport des forces électromotrices de chacune des piles.

En raisonnant encore comme ci-dessus, nous sommes amenés à écrire

$$K_1(A + A') = KA + K'A',$$

d'où

$$K_1 = \frac{KA + K'A'}{A + A'}. \tag{10}$$

Cette relation sera satisfaite si on suppose que quelles que soient les deux piles que nous avons pu prendre pour former la troisième, on devait avoir $K = K'$, c'est-à-dire que ce coefficient est le même pour toutes les sources simples; et alors $A + A'$ disparaît du second membre de l'égalité (10), et il vient $K_1 = K$, c'est-à-dire que *le coefficient* K, *s'il était le même pour toutes les sources simples d'électricité, devrait être le même pour toutes les sources composées*.

Mais pour prouver *à priori* que toutes les sources simples ne sont pas caractérisées par des coefficients différents, il faudrait s'appuyer sur quelque nouveau principe, soit théorique, soit expérimental, qui nous fait actuellement défaut.

6. Si le coefficient K ne doit dépendre que du choix des unités, la force électromotrice A suffit au point de vue des effets calorifiques pour définir un courant, de même qu'elle suffit pour le définir au point de vue de l'intensité quand on connaît la résistance qu'il doit vaincre.

Il importe d'ailleurs de récapituler les principes sur lesquels reposent les raisonnements qui précèdent :

1° L'exactitude des lois de Ohm, de Joule et d'Edm. Becquerel;

2° L'exactitude de la loi de Faraday, quelle que soit la provenance de l'électricité;

3° Ce principe que lorsque plusieurs causes de dégagement d'électricité concourent à la mise en mouvement d'une quantité donnée d'électricité, le travail de chacune d'elles est le même que si elle eût été seule à mettre en mouvement cette quantité d'électricité.

On pourrait donner à cette proposition le nom de *principe de l'indépendance des forces électromotrices*. Elle est en effet analogue à celle connue en Mécanique sous le nom de *principe de l'indépendance des forces*, et d'après lequel, lorsque plusieurs forces concourent au déplacement d'un point matériel, le travail de chacune de ces forces est

le même pour un même déplacement que si chacune d'elles eût opéré isolément ce déplacement. La vitesse seule varie.

Une *quantité d'électricité* serait donc assimilable à un *chemin parcouru* et une *force électromotrice* à une *force motrice*. L'*intensité*, c'est-à-dire la *vitesse*, reste constante au bout d'un certain temps (que l'expérience montre être très-court), parce que le travail moteur trouve à chaque instant son équivalent dans les résistances passives, qui sont dans le cas du courant l'échauffement produit dans les conducteurs, dont la cause ne serait peut-être qu'une sorte de *frottement* moléculaire.

Ce dernier principe est plutôt philosophique qu'expérimental, mais il se présente comme une conséquence de l'équivalence des forces naturelles.

Les phénomènes de chaleur sont la commune mesure la plus naturelle entre les deux sortes d'électricité statique et dynamique; au point de vue expérimental ils sont plus avantageux que les phénomènes chimiques quand il s'agit des décharges de l'électricité statique, car les effets calorifiques sont indépendants du sens des décharges, tandis qu'il n'en est pas de même pour les effets chimiques. L'incertitude relative à la constance du coefficient K étant une fois éclaircie, il y a donc lieu d'espérer une comparaison exacte entre les deux électricités, qui sera, à n'en pas douter, exprimée par des nombres beaucoup moins considérables que ceux de Faraday et de Becquerel. Je développerai bientôt complétement ce sujet.

II.

7. La constance du coefficient K établie ou admise peut permettre de résoudre un grand nombre de questions relatives à l'électrochimie. Je vais prendre pour exemple un sujet controversé par divers physiciens : la chaleur dégagée dans les voltamètres par le passage d'un courant.

Pour éviter toute ambiguïté, commençons par définir la *résistance* r d'un voltamètre.

Étant donnée une pile produisant un courant d'intensité $i = \frac{A}{R}$, si on introduit dans le circuit de cette pile un voltamètre V, ce voltamètre affaiblira le courant pour deux raisons : d'une part, en opposant à la force électromotrice de la pile sa force électromotrice de polarisation ν; d'autre part, en augmentant la résistance du circuit d'une certaine quantité r, qui est sa *résistance* proprement dite.

L'intensité du courant deviendra alors

$$i = \frac{A - \nu}{R + r}.$$

8. La quantité de chaleur dégagée pendant l'unité de temps dans le voltamètre considéré comme simple conducteur sera

$$Q' = Kri^2.$$

En effet, d'après les lois rappelées ci-dessus, la quantité de chaleur dégagée pendant l'unité de temps dans le circuit total par le passage du courant est

$$W_1 = K(R + r)i^2.$$

Or, du moment que i et R sont constants, quels que soient les changements de force électromotrice de la pile, la quantité de chaleur dégagée dans la portion R du circuit restera constante, si K est une constante absolue. On en conclut que la quantité de chaleur afférente au voltamètre dans l'unité de temps, et provenant de son échauffement comme conducteur, sera toujours

$$Q' = K(R + r)i^2 - KRi^2 = Kri^2.$$

Mais à chaque équivalent d'électricité correspondra la mise en liberté d'une certaine quantité des éléments du corps

contenu dans le voltamètre, et ces éléments pourront produire des actions qui donneront lieu soit à un dégagement, soit à une absorption de chaleur. Soit $\pm n$ la valeur de cet effet calorifique correspondante à 1 équivalent du corps décomposé. Si i est l'intensité du courant, il y aura i équivalents décomposés pendant l'unité de temps, et par conséquent $\pm ni$ calories dégagées ou absorbées successivement pendant l'unité de temps, de telle sorte que la chaleur *sensible* ou *apparente* du voltamètre, pendant l'unité de temps, sera représentée par

$$Q = Kri^2 \pm ni.$$

Si au lieu de rapporter ces effets de chaleur à l'unité de temps, on les rapporte à l'unité d'électricité, comme il en passe i dans l'unité de temps, on aura dans le voltamètre, pour chaque unité d'électricité,

$$q = \frac{Q}{i} = Kri \pm n,$$

ou, en remplaçant i par sa valeur,

$$q = K(A - v)\frac{r}{R + r} \pm n.$$

Si l'on remarque maintenant que la chaleur dégagée dans le restant du circuit par 1 équivalent d'électricité a pour expression $K(A - v)\frac{R}{R + r}$ et que la chaleur voltaïque totale doit être égale à $K(A - v)$, on voit clairement que la quantité n ne peut dépendre que de réactions chimiques ou phénomènes moléculaires postérieurs à la mise en liberté des éléments du corps décomposé. Cette quantité n, quand elle existe, correspond donc à des actions réellement *secondaires*, telles, par exemple, que le mélange dans le voltamètre des produits qui résultent de la décomposition, une dissociation spontanée de certains produits de l'électrolyse, des changements de constitution moléculaire, etc.

On conclura de là que la quantité n pourra changer, toutes choses égales d'ailleurs, avec la disposition des voltamètres, indépendamment de leur force électromotrice et de leur résistance; en un mot, cette quantité ne dépendra, pour un même électrolyte, que de la disposition du voltamètre et de la nature des produits de la décomposition.

Il résulte de tout ce qui précède que la chaleur *apparente* totale correspondant à 1 équivalent d'électricité dans tout le système de la pile et du voltamètre sera

$$K(A - v) \pm n.$$

Pour une autre pile de force électromotrice A′, agissant sur le même voltamètre avec une intensité que nous aurons soin de rendre égale pour ne rien changer aux produits de la décomposition et par conséquent aux réactions secondaires, on aura, à cause de la constance supposée du coefficient K,

$$K(A' - v) \pm n.$$

D'où l'on voit que toujours 1 équivalent du corps décomposé correspond à une même destruction de chaleur Kv accompagnée d'effets calorifiques secondaires qui peuvent varier avec les circonstances.

9. Supposons maintenant qu'on vienne à intervertir le sens de la communication du voltamètre avec la pile, les forces électromotrices s'ajouteront, celle du voltamètre ne changera pas au moins pendant quelques instants, les actions secondaires ne changeront pas non plus pendant ces quelques instants, et la chaleur apparente totale sera mesurée par

$$K(A + v) \pm n.$$

1 équivalent du corps recomposé produira donc encore Kv de chaleur voltaïque.

En résumé, c'est dans le circuit total et non dans le voltamètre qu'il faut chercher la quantité de chaleur dégagée par la formation ou absorbée par la décomposition d'un

composé, et cette quantité de chaleur est la même dans les deux cas. Toute la difficulté est de savoir au juste quels sont les produits de la décomposition, car, par suite des effets secondaires, les produits *apparents* de la décomposition peuvent être différents des produits *réels;* et la transformation des uns dans les autres cause des effets de chaleur secondaires localisés dans les voltamètres.

10. Les conclusions auxquelles je viens de parvenir sont d'accord avec ce que M. Raoult a trouvé récemment pour la décomposition de l'eau. Les nombres qu'il rapporte dans son Mémoire (*), montrent que dans les voltamètres à eau la quantité $K\nu$ est égale à la chaleur dégagée dans la formation de l'équivalent d'eau par la combustion de l'hydrogène et de l'oxygène gazeux. Ses expériences montrent aussi que ce que j'ai appelé n est une quantité positive, c'est-à-dire que le voltamètre est réchauffé par les actions secondaires. On doit donc en conclure avec lui que la polarisation du voltamètre est due sans doute, dans ce cas, au dépôt sur les électrodes de composés autres que ceux qui se dégagent ostensiblement.

11. Mais il est, dans le Mémoire que je viens de rappeler, une inexactitude qui demande à être rectifiée. M. Raoult prétend qu'il faut rejeter, comme fausse, une formule donnée autrefois par M. Edm. Becquerel pour représenter les phénomènes calorifiques qui accompagnent la décomposition de l'eau, et que la méthode qui en découle pour mesurer la chaleur dégagée ou absorbée par les actions chimiques accomplies sous l'influence du courant électrique est *fondée sur une erreur*.

J'avoue que tant que l'on ne considère que la formule attribuée par M. Raoult à M. Edm. Becquerel, et le texte qu'il cite, il faut conclure, comme lui, à une erreur de principe dans le travail de M. Edm. Becquerel. Mais il n'en est plus

(*) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IV, p. 392.

de même si l'on se reporte aux Mémoires originaux (*), et en les lisant attentivement, ce qui est nécessaire pour bien comprendre un travail fait sur une matière entièrement neuve et alors que les conventions de langage n'étaient pas bien établies, on reconnaît que l'erreur est chez M. Raoult, qui a mal interprété le travail en question, et qui en le citant en a altéré le texte et la même formule.

Voici d'abord la citation telle que la fait M. Raoult :

« Dans la décomposition électrochimique de l'eau, si » l'on ajoute à la chaleur dégagée dans le liquide par le pas- » sage du courant celle qui serait produite par la recompo- » sition de l'eau formée à l'aide des gaz dégagés aux pôles, » on a des nombres qui sont proportionnels *à la résistance* » à la conductibilité et en raison directe du carré de la » quantité d'électricité qui passe dans un temps donné. »

M. Raoult ajoute, comme interprétation de ce passage :

« C'est-à-dire qu'on a

$$W = M r i^2 - N i. »$$

Or, si l'on se reporte au texte original (*Archives de l'Électricité*, t. III, p. 225, ou bien *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. IX, p. 65), on trouve qu'au lieu des mots *à la résistance* il y a *aux résistances*.

Quant à la formule de M. Edm. Becquerel, elle est

$$Q = M q^2 - N q.$$

q est bien la même chose que i, mais tandis que M. Raoult fait de M un coefficient absolu, et met en évidence la résistance r proprement dite du voltamètre, M. Edm. Becquerel dit que « M est une quantité en raison directe de la résis- » tance propre du liquide et de la résistance à la conductibi- » lité au passage des lames dans ce liquide. » C'est ce qu'il rappelait, en disant dans l'énoncé de sa loi : *aux résistances*, et non *à la résistance*, comme le lui fait dire M. Raoult.

M. Edm. Becquerel montre, dans une autre partie de

(*) *Archives de l'Électricité*, t. III, p. 181, et *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. IX, p. 21[illegible].

son travail, que cette quantité M dépend de l'intensité du courant.

Si maintenant on étudie son Mémoire en entier, on voit que l'auteur considère deux sortes de résistances, la résistance propre du conducteur, et la *résistance au passage de l'électricité des lames au liquide,* qui est ce qu'on appelle maintenant la *force électromotrice inverse* ou *de polarisation* du voltamètre. On voit aussi que la mesure qu'il prend en bloc des *résistances* du voltamètre revient à chercher la longueur réduite d'un conductenr métallique qui, placé dans le circuit de la pile, réduirait l'intensité, comme le fait le voltamètre.

12. Il est évident que M. Raoult a mal compris et défiguré le texte de M. Edm. Becquerel. Quant à la loi posée par ce dernier comme l'expression empirique la plus probable de ses expériences, nous allons démontrer qu'elle doit être rigoureusement exacte.

Soit un voltamètre de *force électromotrice inverse* v, *de résistance* r; plaçons-le dans le circuit d'une pile de *force électromotrice* A et de *résistance* R, l'intensité du courant sera donnée par l'expression

$$i = \frac{A - v}{R + r}.$$

Soit ρ la longueur réduite d'un conducteur métallique qui, mis à la place du voltamètre, amènerait le courant à avoir la même intensité, c'est-à-dire tel qu'on ait

$$(\alpha) \qquad i = \frac{A}{R + \rho} = \frac{A - v}{R + r}.$$

La quantité Q de chaleur sensible ou réellement dégagée dans le voltamètre sera, ainsi que nous l'avons vu plus haut (p. 97),

$$Q = Kri^2 \pm ni.$$

Remplaçons r par sa valeur en fonction de ρ tirée de l'équation (α), on a

$$r = \frac{(A - v)\rho - vR}{A},$$

d'où

$$Q = K\frac{A - \nu}{A}\rho i^2 - K\frac{\nu}{A}R i^2 \pm ni$$
$$= K\rho i^2 - K\frac{\nu}{A}(R + \rho)i^2 \pm ni,$$

et enfin, comme d'après (α)

$$R + \rho = \frac{A}{i},$$

$$Q = K\rho i^2 - K\nu i \pm ni = K\rho i^2 - (K\nu \mp n)i.$$

Si l'on pose

$$M = K\rho \quad \text{et} \quad N = K\nu \mp n,$$

on retombe sur l'expression

$$Q = Mi^2 - Ni$$

donnée empiriquement par M. Edm. Becquerel.

Il nous reste à trouver la signification de $K\rho i^2$ et de $N = K\nu \mp n$.

Or, $K\rho i^2$, *c'est la quantité de chaleur dégagée pendant l'unité de temps dans le conducteur métallique* ρ *par un courant de même intensité que celui qui traverse le voltamètre;*

$K\nu$, c'est la chaleur produite dans un circuit total quelconque, pour le passage de 1 équivalent d'électricité, par la force électromotrice ν, et par conséquent c'est la chaleur de combinaison des corps que le passage du courant amène sur les électrodes;

Quant à n, c'est, ainsi qu'il a été défini plus haut, le réchauffement ou le refroidissement produit par les actions secondaires qu'éprouvent les produits de la décomposition.

Or, si nous voyons se dégager dans la décomposition de l'eau, par exemple, pour produit final de l'électrolyse, de l'hydrogène et de l'oxygène, comme ces deux corps ont été mis dans le voltamètre à l'état d'eau, qu'il ne reste dans le voltamètre que de l'eau, qu'il n'en est sorti que les éléments de l'eau, $K\nu - n$ ou N ne peut donc représenter que la chaleur absorbée par la décomposition de l'eau.

13. En résumé, les expériences et la formule de M. Edm. Becquerel, convenablement interprétées, n'offrent rien que de conforme à tout ce que l'on a appris depuis sur les phénomènes de chaleur qui accompagnent les actions électrochimiques, et j'en déduis une méthode réellement avantageuse pour mesurer la quantité de chaleur de combinaison d'un corps.

En effet, nous venons de trouver que la quantité Q de chaleur dégagée dans un voltamètre pendant l'unité de temps avait pour expression

$$Q = K\rho i^2 - (K\nu \mp n)i.$$

Comme pendant le temps 1 il se décompose i équivalents, la quantité de chaleur correspondante à la décomposition de l'équivalent sera

$$\frac{Q}{i} = K\rho i - (K\nu \mp n),$$

d'où

$$K\nu \mp n = K\rho i - \frac{Q}{i}.$$

Or, les deux termes qui composent le second membre de cette égalité sont faciles à observer.

A cet effet, prenons un voltamètre, plaçons-le dans le circuit d'une pile aussi constante que possible, constatons l'intensité i, mesurons la quantité de chaleur correspondante dans le voltamètre à la formation ou à la décomposition de 1 équivalent du composé à étudier. Cela fait, supprimons le voltamètre et remplaçons-le par un fil métallique de résistance telle, que l'intensité du courant ait la même valeur que pendant son passage à travers ce voltamètre, puis observons la quantité de chaleur dégagée dans ce fil par le passage de 1 équivalent d'électricité; la différence entre ces deux quantités de chaleur donnera le nombre de calories correspondant à la formation ou à la décomposition de 1 équivalent du composé.

Comme on le voit, dans cette méthode on n'a à mesurer que des quantités de chaleur et à s'assurer de la constance

du courant, on n'a à s'inquiéter ni de la force électromotrice inverse du voltamètre, ni de sa résistance; peu importe aussi la nature des produits intermédiaires de la décomposition, on n'a à considérer que ceux qui se dégagent finalement.

Cette méthode offre donc un grand degré de simplicité. Je donnerai ultérieurement, avec les résultats expérimentaux, la description des dispositions de détail qui la rendent tout à fait expéditive et sûre.

SUR L'ÉBULLITION DE L'EAU ET SUR UNE CAUSE PROBABLE D'EXPLOSION DES CHAUDIÈRES A VAPEUR (1);

PAR M. L. DUFOUR,
Professeur de Physique à l'Académie de Lausanne.

Extrait par l'auteur.

Dans le premier de ces Mémoires, l'auteur décrit des expériences ayant pour but l'étude de l'ébullition, en arrivant à ce phénomène par une *diminution de la pression*, et non point par l'élévation de la température. L'appareil employé se composait d'une cornue à tubulure renfermant l'eau, un manomètre à mercure et une pompe. Ces trois parties étaient reliées par le moyen d'un vase intermédiaire en tôle, plongeant dans de l'eau froide, afin de condenser les vapeurs.

Les expériences ont été faites avec de l'eau distillée et avec de l'eau ordinaire. La cornue renfermait tantôt l'eau seule, tantôt des corps étrangers en contact avec ce liquide. Voici les principaux résultats observés :

« Lorsque, après un premier réchauffement *qui n'avait pas atteint jusqu'à l'ébullition*, l'eau se refroidissait et arrivait à une température t, si l'on diminuait la pression jusqu'au moment où elle est égale à la force élastique de la

(1) *Archives de la Bibliothèque universelle*, novembre 1864.

vapeur aqueuse pour la température t, l'ébullition intervenait toujours au point voulu par la loi, ou avec un faible retard de quelques dixièmes de degré. »

« Lorsque *le liquide avait bouilli* quelques minutes avant de se refroidir et d'être soumis à l'épreuve de la diminution de pression, tantôt il entrait en ébullition à l'instant où la force élastique de sa vapeur était égale à la pression, tantôt il se conservait liquide malgré une pression moindre, et présentait ainsi un *retard* plus ou moins considérable. »

« Lorsque *le liquide avait subi trois*, *quatre*, *cinq*... *réchauffements jusqu'à l'ébullition*, et que, pendant son refroidissement, on le soumettait à la diminution de pression, les retards devenaient beaucoup plus fréquents, *ils étaient la règle et non plus l'exception*. Ces retards devenaient en outre fort considérables, et dépassaient notablement ceux qui ont été observés jusqu'ici, avec de grandes masses d'eau dans lesquelles plonge un thermomètre, lorsque l'on arrive à l'ébullition par le réchauffement. La différence entre la température observée de l'eau et celle où son ébullition aurait dû avoir lieu, d'après la loi, dépassait parfois 20 et même 30 degrés. Après un troisième réchauffement, *il était rare que l'ébullition se produisît au point voulu*; l'état normal est un retard plus ou moins considérable. »

Après trois réchauffements jusqu'à l'ébullition et avec l'eau distillée, les retards observés sont, par exemple, de 13, 17, 18, 23 degrés..., sous des pressions de 99, 46, 33, 108 millimètres....

Des fils de platine introduits dans l'eau rendent plus facile l'ébullition; mais après quelques réchauffements prolongés du liquide, des retards se produisent aussi et les fils de platine finissent par devenir entièrement inactifs. Des brins de papier, de coton, de bois, etc., provoquent l'ébullition exactement au point voulu par la loi de Dalton, lorsque la pression est convenablement diminuée, et lorsque le liquide est réchauffé pour la première fois; mais après

plusieurs réchauffements successifs ou prolongés, ces corps perdent aussi complétement la faculté de provoquer l'ébullition. Des retards supérieurs à 30 degrés ont été observés alors que la cornue renfermait du platine, du papier, du coton et du bois.

L'eau ordinaire fournit des résultats tout semblables, seulement les retards sont moins fréquents et moins prononcés qu'avec l'eau distillée. Des corps solides, tels que de la craie, du fer, du plomb, du cuivre, etc., introduits dans la cornue avec l'eau, finissent toujours par devenir indifférents pour provoquer le changement d'état, et l'eau, en contact avec ces corps solides quelconques, a fourni, sous diverses pressions, des retards atteignant jusqu'à 25°,6.

De l'ensemble de ses expériences, l'auteur conclut, d'une manière générale, que *l'eau demeure beaucoup plus facilement et beaucoup plus fréquemment liquide au delà du minimum de la température d'ébullition, lorsque c'est la pression qui est l'élément variable, et la température l'élément constant.*

Lorsque l'eau est dans cet état exceptionnel du retard d'ébullition sous une pression amoindrie, elle est comme dans un état d'équilibre instable, et la transformation en vapeur se produit parfois sans cause extérieure appréciable; mais on peut presque à coup sûr la provoquer en donnant un choc, un ébranlement au vase. Ce résultat d'une excitation mécanique extérieure est en tout point semblable à ce qui arrive avec l'eau à l'état de surfusion et avec les dissolutions sursaturées de sulfate de soude. Si le retard d'ébullition est considérable (supérieur à 10 degrés par exemple) lorsque le changement d'état intervient, il se produit un soubresaut violent, une sorte de secousse explosive comme dans l'expérience si connue de M. Donny.

Après avoir décrit quelques détails particuliers des expériences, l'auteur recherche quelles sont les causes qui peuvent provoquer l'ébullition à partir du minimum de tem-

pérature où ce phénomène est possible pour une pression déterminée, et il montre quelle importance très-grande paraît avoir le contact des gaz. C'est sans doute parce que l'ébullition prolongée et souvent répétée élimine de plus en plus l'air dissous dans l'eau et adhérent aux corps solides plongés dans son intérieur, que les retards deviennent alors de plus en plus prononcés et de plus en plus fréquents.

En faisant plonger dans l'eau deux fils de platine qui communiquent avec l'intérieur, on peut dégager à volonté du gaz dans le liquide en mettant ces fils en relation avec les pôles d'une pile. L'électrolyse de l'eau fournit des bulles d'hydrogène et d'oxygène à la surface des fils, et tant que le courant passe, il ne se produit jamais de retard, soit que l'on arrive à l'ébullition par la diminution de la pression, soit qu'on y arrive par l'élévation de la température. Si le courant est interrompu et si les fils ont été quelque temps chauffés dans le liquide, on obtient facilement des retards considérables. En rétablissant alors la communication avec la pile, pendant que l'eau est dans son état liquide instable, l'ébullition intervient invariablement et d'une façon très-soudaine, presque explosive si le retard était un peu considérable (1). On pourrait peut-être supposer que ce qui provoque l'ébullition n'est pas le fait du dégagement gazeux, mais bien le passage d'un courant électrique. En discutant cette question, l'auteur décrit des expériences de détail qui le portent à admettre que ce n'est pas l'électricité, comme

(1) Cette expérience, facile à réaliser, réussit plus sûrement encore, ainsi que toutes celles d'ailleurs où il est question du retard d'ébullition, avec de l'eau renfermant 1 ou 2 centièmes d'acide sulfurique, et elle peut s'exécuter avec une cornue à tubulure (avec thermomètre plongeant dans le liquide), communiquant directement avec la pompe pneumatique. Après avoir fait bouillir quelque temps, il suffira de faire le vide jusqu'à 150 millimètres, par exemple, lorsque le thermomètre marquera 70 degrés; puis lancer le courant dans les fils de platine. On aura sûrement une violente secousse et une ébullition tumultueuse.

agent particulier, qui détermine le changement d'état; mais que c'est uniquement le dégagement gazeux qui se fait dans l'intérieur du liquide. Il termine cette discussion sur les causes qui provoquent le changement d'état par les réflexions suivantes :

« Si nos expériences avec les liquides n'étaient pas soumises à des exigences auxquelles il est difficile de se soustraire, nous aurions très-probablement, sur leurs propriétés physiques, des opinions autres que celles qui règnent actuellement. Le contact des vases solides dans lesquels les liquides sont toujours placés, celui des gaz, que nous n'évitons qu'avec beaucoup de peine, est une de ces exigences-là. Les conditions dans lesquelles nous vivons rendent très-facile le changement de température, la pression demeurant constante. Si ces conditions étaient précisément inverses et que l'on eût, dès l'origine, beaucoup plus souvent expérimenté avec des changements de pression et une température invariable, on n'aurait sans doute jamais songé à dire que l'ébullition des liquides se produit à une température fixe pour chaque pression.

« L'énoncé ordinaire de la loi relative à l'ébullition ne pouvant donc pas se soutenir en présence des faits, il serait plus juste de lui en substituer un autre. Voici celui que j'ai proposé dans un précédent travail (1) et que les faits actuels ne font que confirmer : *l'ébullition d'un liquide, à une pression déterminée, peut se produire à des températures différentes suivant les conditions physiques dans lesquelles il est placé; ces températures sont égales ou supérieures à celle où la force élastique de la vapeur du liquide fait équilibre à la pression extérieure.* »

La seconde partie du premier Mémoire renferme un essai de théorie *des explosions de chaudières à vapeur.* L'auteur rappelle les vues de MM. Donny et Mangin sur

(1) *Bibliothèque universelle*, novembre 1861.

la possibilité d'expliquer les explosions en admettant que l'eau éprouve un retard d'ébullition dans la chaudière, retard auquel succède tout à coup une ébullition violente avec secousse capable de provoquer la rupture des parois. Mais il émet l'idée que *le retard provient d'une diminution de la pression dans la chaudière,* et non d'un réchauffement.

« ... Lorsqu'une chaudière cesse d'être chauffée et qu'il doit y avoir interruption dans le travail, elle entre dans une période de refroidissement lent. Le tuyau de sortie de la vapeur est fermé, le feu s'étouffe par la fermeture des portes, et la température de toute la masse baisse. Par la disposition même des chaudières, la région supérieure, où se trouve la vapeur, doit se refroidir plus rapidement que la région inférieure où se trouve l'eau et qui repose sur le foyer. La grande chaleur spécifique de l'eau doit contribuer d'ailleurs à retarder son refroidissement. A mesure que la vapeur se refroidit, elle se condense partiellement; la pression diminue et l'eau, conservant davantage sa chaleur, doit bouillir sous cette pression amoindrie. Cette ébullition se continue sans doute dans l'immense majorité des cas au fur et à mesure que la diminution de pression le permet; mais ici, précisément, il peut se produire un retard semblable à ceux des expériences décrites plus haut. On a vu combien l'eau est disposée, *lorsque l'ébullition doit arriver par suite de la diminution de la pression,* à conserver l'état liquide quoique l'ébullition soit possible. Ce cas sera sans doute excessivement rare dans une chaudière, mais enfin il est possible; et s'il se produit un retard de quelques degrés, l'ébullition interviendra tout à coup, tantôt spontanément, tantôt par suite de quelque ébranlement étranger. »

On expliquerait ainsi certains faits souvent cités à propos des explosions de chaudières et qui ont toujours paru fort surprenants; savoir, que les explosions arrivent le plus souvent *pendant une période de refroidissement* de la chaudière, pendant l'interruption des travaux de l'atelier

et surtout au moment où, après une interruption, on donne de nouveau issue à la vapeur, ce qui produit dans la chaudière *une diminution* de la pression. L'auteur cite un certain nombre d'exemples où l'explosion a succédé à des circonstances précisément inverses de celles qui semblent devoir la produire, exemples qui lui paraissent convenablement s'expliquer dans son hypothèse.

« ... Si le retard n'a été que très-peu considérable, l'ébullition doit avoir simplement pour effet d'augmenter momentanément la pression de la vapeur; le manomètre doit accuser cela, pendant le refroidissement, en se relevant subitement un peu pour reprendre bientôt après sa marche descendante. Comme des retards très-minimes sont probablement moins rares que ceux qui atteignent quelques degrés, il est probable que ce temps d'arrêt dans la marche descendante du manomètre est moins rare aussi que ne le sont les explosions elles-mêmes. Il serait dès lors d'un grand intérêt de savoir si peut-être ce fait n'a pas été quelquefois observé pendant que des chaudières, bien tranquilles, sont en voie de refroidissement. »

Si ces aperçus sur la cause des explosions sont exacts, il y aurait quelque chance à ce que les explosions survinssent parfois au moment où l'on donne un choc, un ébranlement à la chaudière; elles devraient également être moins rares dans les machines fixes que dans les machines locomotives, ce que l'observation semble effectivement confirmer (1). Il devrait y avoir aussi un peu plus de chances d'explosion lorsque l'eau d'alimentation serait de l'eau distillée, ou de l'eau faiblement acidulée ou une eau grasse, parce que ces diverses circonstances rendent plus fréquents et plus faciles les retards d'ébullition de l'eau.

L'auteur remarque d'ailleurs que la cause qu'il indique n'est très-probablement pas la seule qui provoque les

(1) J. Gaudry, *Traité des machines à vapeur*, t. II. p. 121.

explosions de chaudière. Il ajoute que si l'on voulait empêcher sûrement les retards d'ébullition, il suffirait de faire passer en permanence, dans la chaudière, un faible courant galvanique entre deux électrodes convenablement isolés ou entre un électrode isolé et la substance même de la chaudière. Un léger dégagement gazeux suffirait sans doute pour que l'ébullition se produisît toujours au minimum de température possible et par conséquent sans secousses.

SUR QUELQUES FAITS RELATIFS A L'ÉBULLITION DE L'EAU (1);

Par M. DUFOUR,
Professeur de Physique à l'Académie de Lausanne.

Extrait par l'auteur.

Le but du second Mémoire est de rechercher si les retards d'ébullition que présente l'eau, dans les vases en verre, ont la même valeur quelle que soit la température à laquelle cette ébullition se produise. L'auteur remarque d'abord, à cette occasion, que la température d'ébullition d'une masse d'eau s'élève un peu lorsque ce liquide subit plusieurs réchauffements successifs dans le même vase en verre. En outre, si l'on prolonge une même ébullition, on voit le thermomètre osciller de plus en plus fortement et atteindre des points de plus en plus élevés de l'échelle thermométrique, de telle sorte que (sans toutefois que cela puisse dépasser certaines limites) le retard est moins considérable dans les premiers moments de l'ébullition qu'il ne l'est au bout de quelques minutes ou d'un quart d'heure. Pour ces deux motifs, il était nécessaire, dans ces expériences essentiellement comparatives, de renouveler l'eau

(1) *Bulletin de la Société vaudoise des sciences naturelles*, n° 52.

à chaque essai fait sous une certaine pression et de comparer les retards après un *même* intervalle de temps.

Les expériences ont été faites avec l'appareil indiqué plus haut. On produisait d'abord une certaine pression, puis on chauffait la cornue au bain-marie jusqu'à ce que l'ébullition intervînt. La pression tendait à s'élever un peu; mais en manœuvrant convenablement la pompe et en agissant avec précaution, on pouvait maintenir sensiblement constant le niveau du mercure dans le manomètre.

Dans une première série d'essais avec l'eau distillée, l'auteur a comparé les températures observées avec celles indiquées par les tables de M. Regnault pour une force élastique de la vapeur aqueuse égale à la pression que supportait le liquide. Les résultats montrent, pour des pressions comprises entre 717 et 115 millimètres, que le retard a un peu varié d'une expérience à l'autre. Il n'y a pas une variation bien systématique et bien régulière des retards à mesure que l'ébullition se produit sous des pressions plus faibles; cependant, les retards sont en moyenne plus considérables (une seule expérience fait exception) dans cinq expériences où la pression était inférieure à 420 millimètres que dans cinq autres où elle était supérieure à ce chiffre-là.

L'auteur a ensuite opéré avec de l'eau additionnée de $\frac{1}{200}$ d'acide sulfurique. Des fils de platine communiquant avec l'extérieur plongeaient dans la cornue, et on pouvait ainsi (*voir* le Mémoire précédent), pour chaque pression, prolonger et maintenir l'ébullition au minimum de température possible. Chaque expérience se composait de trois périodes. Après que l'on avait produit dans l'appareil une certaine pression, on chauffait le liquide, un courant galvanique passant dans les fils; une ébullition calme et régulière intervenait et était continuée cinq minutes. Le courant était ensuite interrompu; le thermomètre s'élevait immédiatement un peu, et l'ébullition se produisait alors avec un retard plus ou moins prononcé pendant dix minutes.

Les fils étant mis de nouveau en communication avec la pile, l'ébullition, redevenue régulière et normale, était maintenue encore cinq minutes environ. La différence entre les indications du thermomètre pendant la deuxième période et ses indications pendant la première et la troisième constitue évidemment le *retard* pour la pression sous laquelle on opérait.

Voici les résultats obtenus dans dix expériences. Les colonnes A, B, C, D, E renferment successivement : 1° la pression; 2° la température d'ébullition dans la première phase de l'expérience lorsque le courant passe dans les fils de platine; 3° la température lors de la troisième phase; 4° les limites entre lesquelles le thermomètre a oscillé pendant les dix minutes où l'ébullition a eu lieu sans l'électrolyse; 5° enfin le retard observé sous les diverses pressions.

A	B	C	D			E		
	o	o	o		o	o		o
716mm.....	98,8	99,0	100,3	à	100,9	1,4	à	2,0
709	98,5	98,7	99,7	à	100,5	1,1	à	1,9
705	98,3	98,4	99,8	à	100,3	1,5	à	1,9
577	93,0	93,2	94,7	à	95,2	1,7	à	2,0
468	87,3	87,4	88,5	à	89,3	1,2	à	1,9
360	81,1	81,5	83,7	à	84,0	2,6	à	2,5
278	74,5	74,6	76,7	à	76,9	2,2	à	2,3
160	61,8	62,0	64,5	à	65,2	2,7	à	3,2
114	54,5	54,7	58,0	à	59,0	3,5	à	4,3
83	48,0	48,1	52,0	à	53,5	4,0	à	5,4

On voit que les retards ne semblent pas varier d'une manière très-régulière; mais l'auteur remarque que si l'on ne s'en tient pas à la comparaison de deux ou trois cas particuliers et si l'on observe l'*ensemble*, on peut dire que *les retards sont en général plus considérables lorsque l'ébullition se produit sous des pressions plus faibles.*

Ce résultat est peut-être un argument nouveau en faveur

de la supposition que l'ébullition des liquides est surtout provoquée par le contact de gaz libres dans leur intérieur. Toutes les causes qui tendent à éliminer ces gaz (dissous dans le liquide, adhérents aux parois des vases, aux poussières en suspension, etc.) contribuent à augmenter le retard d'ébullition, et il est naturel de penser que le gaz tend à disparaître en raison de l'accroissement que son volume subit. Or, quand on chauffe et qu'en même temps on diminue la pression, il se produit une dilatation, sous cette double influence, facile à déterminer. Le volume étant, par exemple, 1 à 0 degré et 760 millimètres, il sera $(1+0,00366\,T)\frac{760}{H}$ pour une température T et une pression H. Si l'on fait T successivement égal à 40, 50, 60 degrés, etc., et que l'on donne à H les valeurs correspondantes à la force élastique de la vapeur d'eau pour ces températures-là, on verra dans quelle proportion doit s'augmenter le volume de l'air contenu dans l'eau lorsque ce liquide entre en ébullition à ces diverses températures. On trouve :

1,36	pour l'ébullition à	100°	pression......	760^{mm}
1,92	»	90	»	526
2,76	»	80	»	354
4,11	»	70	»	233
6,22	»	60	»	149
9,75	»	50	»	92
15,90	»	40	»	55

On voit que l'augmentation du volume devient de plus en plus rapide à mesure que l'eau bout sous une pression plus faible. Il est donc probable que les gaz s'éliminent d'autant plus complétement, que l'ébullition a lieu à une température plus basse, et si le contact des gaz est une cause qui provoque le changement d'état, on comprend que les *retards* deviennent plus prononcés lorsque l'ébullition se produit à une température plus basse. On peut se figurer

que, sous des pressions encore plus faibles, l'élimination des gaz étant encore plus complète, les retards doivent être encore plus considérables. L'expérience justement célèbre de M. Donny peut être considérée comme réalisant cette limite extrême de l'ébullition sous une pression très-minime.

L'auteur observe, en terminant, que l'élimination des gaz ne dépend pas uniquement des circonstances de température et de pression; l'adhérence moléculaire avec les solides joue incontestablement un rôle, et cette adhérence dépend sans doute de la nature des corps en contact et peut-être de la forme de leurs surfaces; elle doit varier d'une opération à l'autre, et cela suffit peut-être pour expliquer les irrégularités qui se remarquent dans les résultats rapportés plus haut.

SUR LA LOI DES VOLUMES DANS LES DOUBLES DÉCOMPOSITIONS CHIMIQUES;

PAR M. A. SEMENOFF, de Moscou.

Il y a cinquante ans, Berzélius fonda la loi des proportions définies et constantes pour la combinaison des corps entre eux; il démontra que le poids atomique d'un corps composé est égal à la somme des poids atomiques des éléments simples qui lui ont donné naissance, et tira de là, comme conséquence nécessaire, que la somme des poids atomiques des corps réagissants est toujours égale à la somme des poids atomiques des corps formés. Il proposa d'exprimer les réactions par des équations entre les nombres ou mieux entre les symboles qui représentent les poids atomiques.

La valeur essentielle de ces équations chimiques, abstraction faite de toute spéculation, et sur la constitution intime,

et sur le groupement moléculaire des corps, consiste à établir une relation simple entre les quantités pondérables des corps qui entrent en réaction.

En 1808, Gay-Lussac formule la loi suivant laquelle les gaz se combinent; il fait voir qu'il existe un rapport simple non-seulement entre les volumes des gaz réagissants, mais encore entre la somme des volumes de ces gaz et celui qu'occupe la combinaison formée à l'état gazeux. Il démontre enfin que dans la combinaison de deux gaz, tantôt il y a condensation, tantôt addition pure et simple sans changement de volume. Cette loi a rendu d'immenses services à la science, puisqu'elle donne un moyen simple de déterminer la grandeur de la molécule gazeuse.

Mais une circonstance a constamment ralenti le développement et la généralisation de la théorie des volumes : un petit nombre seulement de corps étant gazeux ou susceptibles d'être amenés à cet état, il en résultait que les recherches expérimentales et les observations directes sur les phénomènes de condensation, de combinaison et de changement de volumes devenaient impossibles dans le plus grand nombre des cas.

D'un autre côté, on admet généralement aujourd'hui, d'après les idées d'Ampère et d'Avogadro, qu'à volumes égaux les gaz renferment le même nombre d'atomes, et que par conséquent les poids atomiques des gaz sont proportionnels à leurs densités; en outre, presque tous les chimistes sont convenus de prendre, avec Gerhardt, pour les poids moléculaires des corps, le poids de 2 volumes à l'état de gaz ou de vapeurs. Ces deux propositions étant admises, les équations chimiques de Berzélius entre les poids atomiques deviennent nécessairement des équations entre les poids moléculaires; elles deviennent donc aussi des équations entre les volumes des corps réagissants et les composés formés à l'état gazeux, du moins dans la plus grande partie des réactions, je veux dire dans celles qui ont

lieu par double décomposition. On sait que dans les réactions par double décomposition, deux corps au moins réagissent l'un sur l'autre et produisent une combinaison nouvelle avec élimination d'eau, d'acide chlorhydrique, bromhydrique, etc.

Supposons maintenant pour un instant que la température de notre globe change tout à coup, et qu'elle soit plus élevée que celle qui répond aux points d'ébullition de tous les liquides aujourd'hui connus : les réactions entre les liquides devront dès lors se passer à l'état de gaz ou de vapeurs ; de plus, les molécules de deux corps réagissants et la molécule de la combinaison formée, ainsi que la molécule du composé plus simple éliminé, occuperont chacune le même volume, et avant comme après la réaction il n'y aura pas changement de volume. Ainsi, les observations directes sur les phénomènes de combinaison par double décomposition à l'état de gaz deviennent inutiles, et les équations chimiques entre la somme des poids moléculaires des corps réagissants et des corps produits deviennent des équations entre les volumes de ces corps.

Prenons quelques exemples :

Formation de l'acide acétique.

I. $$\left.\begin{matrix}\text{Ȼ}^2\text{H}^3\text{Ɵ}\\ \text{Cl}\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\text{H}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{Ɵ} = \left.\begin{matrix}\text{Ȼ}^2\text{H}^3\text{Ɵ}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{Ɵ} + \left.\begin{matrix}\text{H}\\ \text{Cl}\end{matrix}\right\}.$$

Formation du chlorure d'éthyl.

II. $$\left.\begin{matrix}\text{Ȼ}^2\text{H}^5\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{Ɵ} + \left.\begin{matrix}\text{H}\\ \text{Cl}\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}\text{Ȼ}^2\text{H}^5\\ \text{Cl}\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\text{H}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{Ɵ}.$$

Formation de l'éther acétique.

III. $$\left.\begin{matrix}\text{Ȼ}^2\text{H}^3\text{Ɵ}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{Ɵ} + \left.\begin{matrix}\text{Ȼ}^2\text{H}^5\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{Ɵ} = \left.\begin{matrix}\text{Ȼ}^2\text{H}^3\text{Ɵ}\\ \text{Ȼ}^2\text{H}^5\end{matrix}\right\}\text{Ɵ} + \left.\begin{matrix}\text{H}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{Ɵ}.$$

Formation de l'acide chlorhydrique.

$$\text{IV.}\qquad \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}.$$

Représentons-nous que tous ces corps sont à l'état de gaz ou de vapeurs très-éloignées de leurs points d'ébullition, et substituons aux symboles les nombres qu'ils représentent, nous aurons les égalités suivantes entre les sommes des poids moléculaires :

I.	$78,5 + 18,0 = 60,0 + 36,5$
II.	$46,0 + 36,5 = 64,5 + 18,0$
III.	$60,0 + 46,0 = 88,0 + 18,0$
IV.	$71,0 + \ \ 2,0 = 36,5 + 36,5$

Ici le poids de 1 volume d'hydrogène est pris pour unité. Choisissons la même unité pour la comparaison des poids moléculaires avec les densités, et prenons pour cette unité commune l'air atmosphérique. C'est à quoi on arrive en divisant les poids moléculaires par 14,47 (*), ce qui donne :

I.	$5,426 + 1,2439 = 4,1460 + 2,5224$
II.	$3,178 + 2,5224 = 4,4570 + 1,2439$
III.	$4,146 + 3,1780 = 6,0810 + 1,2439$
IV.	$4,906 + 0,1382 = 2,5224 + 2,5224$

On remarque immédiatement que ces poids moléculaires sont égaux aux densités de ces corps doublées :

I.	$2 \times 2,712 + 2 \times 0,6219 = 2 \times 2,0730 + 2 \times 1,2612$
II.	$2 \times 1,589 + 2 \times 1,2612 = 2 \times 2,2280 + 2 \times 0,6219$
III.	$2 \times 2,073 + 2 \times 1,5890 = 2 \times 3,0407 + 2 \times 0,6219$
IV.	$2 \times 2,455 + 2 \times 0,0691 = 2 \times 1,2610 + 2 \times 1,2610$

Nous voilà donc amenés en quelque sorte à faire abstrac-

(*) Ce nombre est déduit de la densité de l'oxygène trouvée par M. Regnault égale à 1,10563; car cette détermination de M. Regnault doit être envisagée comme tout ce que la science possède de plus exact aujourd'hui.

tion des poids moléculaires, comme des densités des corps, en observant que 4 volumes de corps réagissants donnent naissance à un système représentant également 4 volumes; d'où on tire la loi suivante :

Dans les réactions par double décomposition à l'état de gaz et de vapeurs, la somme des volumes moléculaires des corps réagissants est toujours égale à la somme des volumes qu'occupent les molécules des corps formés dans la réaction.

Les expériences de Colladon et Sturm, de Grassi et de Regnault ont prouvé la faible compressibilité des liquides; il m'a semblé dès lors que dans les phénomènes de double décomposition les liquides doivent mieux encore que les gaz entrer en réaction sans donner naissance à des changements sensibles de volumes : or c'est précisément ce qui a lieu, comme le prouveront les exemples que je donne plus loin. Bref, les recherches auxquelles je me suis livré m'ont conduit à la loi suivante :

Dans les réactions par double décomposition entre les liquides et les solides, *les volumes moléculaires pris à la température ordinaire d'observation, avant et après la réaction, restent sensiblement invariables,* et, pour eux comme pour les gaz, *la somme des volumes moléculaires des corps réagissants est égale à la somme des volumes moléculaires des corps formés pendant la réaction.*

Voici les faits qui prouvent qu'il en est ainsi :

Pour mieux faire voir le degré d'approximation, l'influence de la température et les limites des différences qui peuvent être attribuées à des erreurs d'observation, je donnerai pour chaque corps un résumé de tous les volumes moléculaires calculés d'après les pesanteurs spécifiques trouvées par différents observateurs à la température d'observation et à zéro.

I. — Formation du formiate de méthyl (*).

$$\left.\begin{matrix}CHO\\H\end{matrix}\right\}O+\left.\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\}O=\left.\begin{matrix}CHO\\CH^3\end{matrix}\right\}O+\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O.$$

38,120 + 40,015 = 60,096 + 18.

Somme 78,135 = somme 78,096.

Acide formique $\left.\begin{matrix}CHO\\H\end{matrix}\right\}O$ = 46 (poids moléculaire).

				Vol. mol.
Pésant. spécif.,	1,2353	à	12° c. (Liebig).........	= 37,238
»	1,2214	à	20° c.' (Landolt)........	= 37,661
»	1,2211	à	20° c.................	= 37,670
»	1,2165	à	20° c.................	= 37,813
»	1,2067	à	13°,7 c. (Kopp)........	= 38,120

			Vol. mol.
Pesant. spécif.,	1,2479	à 0° c.	= 36,805
»	1,2440	»	= 36,966
»	1,2437	»	= 36,984
»	1,2385	»	= 37,140
»	1,2227	»	= 37,489

Alcool méthylique $\left.\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\}O$ = 39 (poids moléculaire).

				Vol. mol.
Pesant. spécif.,	0,8207	à	0° c. (Pierre)...........	= 38,991
»	0,8031	à	16°,9 c. (Kopp)........	= 39,842
»	0,7980	à	20° c. (Dumas et Peligot).	= 40,100
»	0,8070	à	9° c. (Deville..........	= 39,653
»	0,7938	à	25° c. (Kopp, 1845).....	= 40,312
»	0,7997	à	16° c. (Kopp, 1855).....	= 40,015

(*) Tous ces calculs ont été faits avec l'arithmomètre de M. Thomas (rue du Helder, 13, Paris), instrument très-commode à cet usage, et que je recommande à tous ceux qui voudront se livrer à des recherches pareilles.

				Vol. mol.
Pesant. spécif.,	0,8207	à 0° c.	=	38,891
»	0,8179	»	=	39,120
»	0,8155	»	=	39,240
»	0;8153	»	=	39,250
»	0,8147	»	=	39,278
»	0,8142	»	=	39,302

Formiate de méthyl $\left.\begin{matrix}\text{CHO}\\ \text{CH}^3\end{matrix}\right\}\Theta = 60$ (poids moléculaire).

	Vol. mol.
Pesant. spécif., 0,9771 à 15°,6 c. (Kopp) .... =	61,406

	Vol. mol.
Pesant. spécif., 0,9984 à 0° c. =	60,096

II. — Formation du formiate d'amyl.

$$\left.\begin{matrix}\text{CHO}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}\text{C}^5\text{H}^{11}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\text{CHO}\\ \text{C}^5\text{H}^{11}\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}\text{H}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta.$$

$$38{,}120 \;+\; 108{,}467 \;=\; 128{,}946 \;+\; 18.$$

Somme 146,587 = somme 146,946.

Alcool amylique $\left.\begin{matrix}\text{C}^5\text{H}^{11}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta = 88$ (poids moléculaire).

				Vol. mol.
Pesant. spécif.,	0,8185	à 15° c. (Riecker)	.... =	107,513
»	0,8184	à 15° c. (Cahours)	.... =	107,516
»	0,8271	à 0° c. (Pierre)	.... =	106,398
»	0,8139	à 16°,2 c. (Kopp, 1847)	.. =	108,121
»	0,8113	à 18°,7 c. (Kopp, 1855)	.. =	108,467
»	0,8137	à 15° c. (Kopp, 1845)	.... =	108,147

				Vol. mol.
Pesant. spécif.,	0,8297	à 0° c.	=	106,062
»	0,8291	»	=	106,139
»	0,8271	»	=	106,396
»	0,8253	»	=	106,627
»	0,8248	»	=	106,692
»	0,8243	»	=	106,757

Formiate d'amyl $\left.\begin{matrix} ĠHΘ \\ Ġ^5H^{11} \end{matrix}\right\} Θ$ = 116 (poids moléculaire).

	Vol. mol.
Pesant. spécif., 0,8840 à 15° c. (Delffs)........ =	131,22
» 0,8743 à 21° c. (Kopp).......... =	132,67

	Vol. mol.
Pesant. spécif., 0,8996 à 0° c. =	128,946
» 0,8945 » =	129,681

III. — Formation de l'acétate de méthyl.

$$\left.\begin{matrix} Ġ^2H^3Θ \\ H \end{matrix}\right\} Θ + \left.\begin{matrix} ĠH^3 \\ H \end{matrix}\right\} Θ = \left.\begin{matrix} Ġ^2H^3Θ \\ ĠH^3 \end{matrix}\right\} Θ + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} Θ.$$

55,829 + 39,322 = 77,389 + 18.

Somme 95,151 = somme 95,389.

Acétate de méthyl $\left.\begin{matrix} Ġ^2H^3Θ \\ Ġ\ H^3 \end{matrix}\right\} Θ$ = 74 (poids moléculaire).

	Vol. mol.
Pesant. spécif., 0,9374 à 15° c. (Kopp, 1847).... =	78,941
» 0,9190 à 22° c. (Dumas et Peligot). =	80,522

	Vol. mol.
Pesant. spécif., 0,9562 à 0° c. =	77,389
» 0,9447 » =	77,511

Acide acétique $\left.\begin{matrix} C^2H^3Θ \\ H \end{matrix}\right\} Θ$ = 60 (poids moléculaire).

	Vol. mol.
Pesant. spécif., 1,063 à 16° c. (Mollerot)........ =	56,444
» 1,0620 à 17° c. (Kopp).......... =	56,497
» 1,0635 à 15° c. (Mohr)........... =	56,417
» 1,0622 à 16° c. (Sebille-Augier).... =	56,486
» 1,0650 à 13° c. (Persoz).......... =	56,338
» 1,0635 à 10° c. (Delffs)......... =	56,417

				Vol. mol.
Pesant. spécif.,	1,0801	à	0° c.	= 55,550
»	1,08005	»		= 55,553
»	1,0796	»		= 55,586
»	1,0792	»		= 55,596
»	1,8792	»		= 55,596
»	1,0747	»		= 55,829

IV. — Formation de l'acétate d'éthyl.

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^3\Theta}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^5}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^3\Theta}\\ \mathrm{C^2H^5}\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta.$$

$$56{,}497 + 58{,}052 = 96{,}650 + 18.$$

Somme 114,549 = somme 114,650.

Alcool éthylique $\left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^5}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta = 46$ (poids moléculaire).

					Vol. mol.
Pesant. spécif.,	0,8151	à	0° c.	(Pierre)..........	= 56,434
»	0,809	à	5° c.	(Delffs)..........	= 56,860
»	0,8062	à	0° c.	(Muncke),........	= 57,858
»	0,7996	à	15° c.	(Kopp)..........	= 57,528
»	0,7992	à	14° c.	(Kopp)...........	= 57,629
»	0,7924	à	17°,9 c.	(Gay-Lussac)	= 58,052
»	0,7925	à	18° c.	(Dumas et Boulay)..	= 58,044
»	0,791	à	20° c.	(Meisner).........	= 58,154
»	0,790	à	20° c.	(Connel)..........	= 38,227

				Vol. mol.
Pesant. spécif.,	0,8151	à	0° c.	= 56,434
»	0,8133	»		= 56,559
»	0,8062	»		= 57,057
»	0,8117	»		= 56,671
»	0,8095	»		= 56,825
»	0,8075	»		= 56,966
»	0,8067	»		= 57,022
»	0,8066	»		= 57,029
»	0,8056	»		= 57,100

Acétate d'éthyl $\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O = 88$ (poids moléculaire

		Vol.
Pesant. spécif., 0,8927 à 15°,8 c. (Kopp)	....	= 98,5
» 0,8922 à 15° c. (Delffs)	....	= 98,6
» 0,9069 à 0° c. (Pierre)	....	= 97,0

	Vol. mol.
Pesant. spécif., 0,9105 à 0° c.	= 96,650
» 0,9091 »	= 96,799
» 0,9069 »	= 97,034

V. — Formation de l'éther acétique par la réaction du bromure d'éthyl sur l'acétate d'argent.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ Br \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ Ag \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} Ag \\ Br \end{matrix}\right\}.$$

$$73,984 + 53,387 = 96,650 + 31,229.$$

Somme 127,371 = somme 127,879.

Bromure d'éthyl = C^2H^5, Br = 109 (poids moléculaire).

	Vol. mol.
Pesant. spécif. 1,4733 à 0° c. (Pierre)	= 73,984

Acétate d'argent $\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ Ag \end{matrix}\right\} O = 167$ (poids moléculaire).

	Vol. mol.
Pesant. spécif. 3,128 (Liebig et Redtenbacher)....	= 53,387

Bromure d'argent $\left.\begin{matrix} Ag \\ Br \end{matrix}\right\} = 188$ (poids moléculaire).

		Vol. mol.
Pesant. spécif. 6,35	(Karsten)	= 29,606
» 6,273	(Bœdecker)	= 29,969
» 6,020	(Bœdecker)	= 31,229

VI. — Formation de l'acétate d'amyl.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta+\left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\H\end{matrix}\right\}\Theta=\left.\begin{matrix}C^2H^3\Theta\\C^5H^{11}\end{matrix}\right\}\Theta+\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta.$$

56,566 + 108,467 = 147,109 + 18.

Somme 165,033 = somme 165,109.

tate d'amyl $\left.\begin{matrix}C^2H^3\Theta\\C^5H^{11}\end{matrix}\right\}\Theta$ = 130 (poids moléculaire).

		Vol. mol.
t. spécif. 0,8692 à 15° c. (Kopp, 1855)	.....	= 149,563
» 0,8572 à 21° c. (Kopp, 1845)	....	= 151,656

	Vol. mol.
Pesant. spécif., 0,8837 à 0° c.	= 147,109
» 0,8765 »	= 148,317

VII. — Formation du butyrate de méthyl.

$$\left.\begin{matrix}C^4H^7\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta+\left.\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\}\Theta=\left.\begin{matrix}C^4H^7\Theta\\C\,H^3\end{matrix}\right\}\Theta+\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta.$$

89,012 + 38,835 = 109,660 + 18.

Somme 127,847 = somme 127,660.

ide butyrique $\left.\begin{matrix}C^4H^7\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ = 88 (poids moléculaire).

		Vol. mol.
ıt. spécif., 0,9675 à 26° c. (Chevreul)	....	= 90,956
» 0,9739 à 15° c. (Kopp)	....	= 90,358
» 0,9817 à 0° c. (Pierre)	....	= 89,640
» 0,9730 à 7° c. (Delffs)	....	= 90,441
» 0,963 à 15° c. (Pelouze et Gélis)	..	= 90,381

	Vol. mol.
Pesant. spécif., 0,9906 à 0° c.	= 88,835
» 0,9886 »	= 89,012
» 0,9817 »	= 89,640
» 0,9803 »	= 89,768
» 0,9775 »	= 90,025

Butyrate de méthyl $\left.\begin{matrix} C^4H^7O \\ C\ H^3 \end{matrix}\right\} O = 102$ (poids moléculaire).

Vol. mol.

Pesant. spécif., 0,9045 à 15° c. (Kopp).........=112,770

Vol. mol.

Pesant. spécif., 0,9210 à 0° c. = 109,660

VIII. — Formation du butyrate d'éthyl.

$$\left.\begin{matrix} C^4H^7O \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C^4H^7O \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O.$$

89,012 + 57,022 = 128,30 + 18.

Somme 146,034 = somme 146,300.

Butyrate d'éthyl $\left.\begin{matrix} C^4H^7O \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O = 116$ (poids moléculaire).

Vol. mol.

Pesant. spécif., 0,8906 à 13° c. (Kopp)........ = 130,249
» 0,9019 à 0° c. (Pierre).........= 128,619

Vol. mol.

Pesant. spécif., 0,9041 à 0° c. = 128,30
» 0,9019 » = 128,619

IX. — Formation du valérianate de méthyl.

$$\left.\begin{matrix} C^5H^9O \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C H^3 \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C^5H^9O \\ C\ H^3 \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O.$$

107,480 + 39,322 = 128,670 + 18.

Somme 146,782 = somme 146,670.

Valérianate de méthyl $\left.\begin{matrix} C^5H^9O \\ C\ H^3 \end{matrix}\right\} O = 116$ (poids moléc.).

Vol. mol.

Pesant. spécif., 0,8868 à 15° c. (Kopp, 1845)...= 130,807
» 0,8806 à 16° c. (Kopp, 1847)...= 131,728

Vol. mol.

Pesant. spécif., 0,8960 à 0° c. = 129,46
» 0,9015 » = 128,670

de valérianique $\left.\begin{matrix}C^5H^9O\\H\end{matrix}\right\}O = 102$ (poids moléculaire).

Vol. mol.

nt. spécif., 0,9320 à 28° c. (Chevreul) ..... = 109,340
» 0,9378 à 19°,6 c. (Kopp)....... = 108,764
» 0,9403 à 15° c. (Personne)..... = 108,476
» 0,9410 à 14° c. (Chevreul)....... = 108,303
» 0,9370 à 16° c. (Dumas et Stass).. = 108,764
» 0,9350 à 15° c. (Delffs)......... = 108,998

Vol. mol.

Pesant. spécif., 0,9560 à 0° c. = 106,69
» 0,9555 » = 106,75
» 0,9544 » = 106,87
» 0,9543 » = 106,88
» 0,0524 » = 107,09
» 0,9590 » = 107,48

X. — Formation du valérianate d'éthyl.

$$\left.\begin{matrix}C^5H^9O\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^5H^9O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O.$$

107,480 + 58,052 = 147,24 + 18.

Somme 165,532 = somme 165,240.

lérianate d'éthyl $\left.\begin{matrix}C^5H^9O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O = 130$ (poids moléculaire).

Vol. mol.

ant. spécif., 0,8700 à 13° c. (Delffs)......... = 149,420
» 0,8659 à 18° c. (Kopp)......... = 150,132
» 0,8690 à 14° c. (Berthelot)...... = 149,597

Vol. mol.

Pesant. spécif., 0,8831 à 0° c. = 147,20
» 0,8829 » = 147,24
» 0,8824 » = 147,32

-négatifs sur le spectre des métaux,
Diacon.

Dulos sc.

Glycérine $\left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ H^3 \end{matrix}\right\} \Theta^3 = 92$ (poids moléculaire).

Vol. mol.

Pesant. spécif., 1,2635 à 15° c. (Mendelejeff)...... = 72,813

Acide chlorhydrique liquide $\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\} = 36{,}468$ (poids moléc.).

Vol. mol.

Pesant. spécif., 1,27 (Faraday).................. = 28,715

Dichlorhydrine $\left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} Cl^2 \\ \Theta \end{matrix} = 129$ (poids moléculaire).

Vol. mol.

Pesant. spécif., 1,37 à 0° c. (Berthelot).......... = 94,160

XIV. — Formation de la monacétine.

$$\left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ H^3 \end{matrix}\right\} \Theta^3 + \left.\begin{matrix} C^2H^3\Theta \\ H \end{matrix}\right\} \Theta = \left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ H^2.C^2H^3\Theta \end{matrix}\right\} \Theta^3 + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} \Theta.$$

72,813 + 56,497 = 111,666 + 18.

Somme 129,310 = somme 129,666.

Monacétine $\left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ H^2.C^2H^3\Theta \end{matrix}\right\} \Theta^3 = 134$ (poids moléculaire).

Vol. mol.

Pesant. spécif., 1,20 à 0° c. (Berthelot)......... = 111,666

XV. — Formation de la diacétine.

$$\left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ H^3 \end{matrix}\right\} \Theta^3 + 2\left(\left.\begin{matrix} C^2H^3\Theta \\ H \end{matrix}\right\} \Theta\right) = \left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ H(C^2H^3\Theta)^2 \end{matrix}\right\} \Theta^3 + 2\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} \Theta.$$

72,813 + 111,658 = 148,650 + 36.

Somme 184,461 = somme 184,650.

Diacétine $\left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ H(C^2H^3\Theta)^2 \end{matrix}\right\} \Theta^3 = 176$ (poids moléculaire).

Vol. mol.

Pesant. spécif., 1,184 à 0° c. (Berthelot)........ = 148,650

XVI. — Formation de la triacétine.

$$\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}^3H^5\\H^3\end{matrix}\right\}\Theta^3+3\left(\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}^2H^3\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)=\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}^3H^5\\(\text{Ꞓ}^2H^3\Theta)^3\end{matrix}\right\}\Theta^3+3\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$$

72,813 + 166,656 = 185,690 + 54

Somme 139,469 = somme 239,690.

Triacétine $\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}^3H^5\\(\text{Ꞓ}^2H^3\Theta)^3\end{matrix}\right\}\Theta^3$ = 218 (poids moléculaire).

Vol. mo

Pesant. spécif., 1,174 à 8° c. (Berthelot)......... = 185,69

XVII. — Formation de la triacétine par la réactio du bromure d'allyl sur l'acétate d'argent.

$$\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}^3H^5\\Br^3\end{matrix}\right\}+3\left(\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}^2H^3\Theta\\Ag\end{matrix}\right\}\Theta\right)=\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}^3H^5\\(\text{Ꞓ}^2H^3\Theta)^3\end{matrix}\right\}\Theta^3+3\left.\begin{matrix}Ag\\Br\end{matrix}\right\}.$$

115,350 + 3(53,387) = 185,690 + 3(29,969).

Somme 275,511 = somme 275,597.

Tribromure d'allyl $\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}^3H^5\\Br^3\end{matrix}\right\}$ = 281 (poids moléculaire).

Vol. mol.

Pesant. spécif., 2,436 à 23° c. (Wurtz).......... = 115,350

XVIII. — Formation du glycol diacétique par la réaction de l'iodure d'éthylène sur l'acétate d'argent.

$$\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}^2H^4\\I^2\end{matrix}\right\}+2\left(\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}^2H^3\Theta\\Ag\end{matrix}\right\}\Theta\right)=\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}^2H^4\\(\text{Ꞓ}^2H^3\Theta)^2\end{matrix}\right\}\Theta^2+2\left.\begin{matrix}Ag\\I\end{matrix}\right\}.$$

104,468 + 2(53,387) = 129,432 + 2(41,177).

Somme 211,242 = somme 211,786.

Iodure d'éthylène $\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}^2H^4\\I^2\end{matrix}\right\}$ = 282 (poids moléculaire).

Vol. mol.

Pes. spéc., 2,70, *Dictionnaire* de Liebig et Wœhler. = 104,468

cétate de glycol $\left.\begin{matrix} \Theta^2H^4 \\ (\Theta^2H^3\Theta)^2 \end{matrix}\right\} \Theta^2 = 146$ (poids moléc.).

Vol. mol.

nt. spécif., 1,128 à 0° c. (Wurtz)........... = 129,432

Iodure d'argent $\left.\begin{matrix} Ag \\ I \end{matrix}\right\} = 235$ (poids moléculaire).

Vol. mol.

Pesant. spécif., 5,707 (Damour)........ = 41,177
» 5,614 (Boullay)......... = 41,832

XIX. — Formation de l'éther nitrique.

$$\left.\begin{matrix} N\Theta^2 \\ H \end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix} N\Theta^2 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}\Theta.$$

$$40,592 + 57,629 = 80,374 + 18.$$

Somme 98,219 = somme 98,374.

Acide nitrique $\left.\begin{matrix} N\Theta^2 \\ H \end{matrix}\right\}\Theta = 63$ (poids moléculaire).

Vol. mol.

esant. spécif., 1,554 à 0° c. (Kirwan).......... = 40,540
» 1,552 à 15° c. (Millon)........... = 40,592
» 1,550 à (?) (H. Davy).......... = 40,645
» 1,54 à 20° c. (Mitscherlich)...... = 40,909

Éther nitrique $\left.\begin{matrix} N\Theta^2 \\ \Theta^2H^5 \end{matrix}\right\}\Theta = 91$ (poids moléculaire).

Vol. mol.

esant. spécif., 1,1322 à 0° c. (Kopp)........... = 80,374
» 1,1338 à 0° c. (Millon)........... = 80,261

XX. — Formation du nitrate de potasse.

$$\left.\begin{matrix} N\Theta^2 \\ H \end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix} Ka \\ H \end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix} N\Theta^2 \\ Ka \end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}\Theta.$$

$$40,592 + 26,728 = 49,139 + 18.$$

Somme 67,320 = somme 67,139.

Potasse $\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta = 56$ (poids moléculaire).

			Vol. mol.
Pesant. spécif.,	2,100	(Dalton)	= 26,728
»	2,044	(Filhol)........	= 27,460

Nitrate de potasse $\left.\begin{matrix}N\Theta^2\\Ka\end{matrix}\right\}\Theta = 101,13$ (poids moléc.).

			Vol. mol.
Pesant. spécif.,	2,101	(Karsten)	= 48,134
»	2,070	(Playfer).......	= 48,855
»	2,058	(Kopp)	= 49,137
»	2,104	(H. Schiff)......	= 48,065

XXI. — Formation du nitrate de baryte.

$$\left.\begin{matrix}N\Theta^2\\H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}Ba\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}N\Theta^2\\Ba\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta.$$

$$40,592 + 19,021 = 41,313 + 18.$$

Somme 59,616 = somme 59,313.

Hydrate de baryte $\left.\begin{matrix}Ba\\H\end{matrix}\right\}\Theta = 85,5$ (poids moléculaire).

			Vol. mol.
Pesant. spécif.,	4,495	(Filhol)........	= 19,021

Nitrate de baryte $\left.\begin{matrix}N\Theta^2\\Ba\end{matrix}\right\}\Theta = 130,59$ (poids moléculaire).

			Vol. mol.
Pesant. spécif.,	3,200	(Filhol)..........	= 40,803
»	3,185	(Karsten)	= 41,001
»	3,161	(Joule et Playfer)...	= 41,313

XXII. — Formation du nitrate de strontiane.

$$\left.\begin{matrix}N\Theta^2\\H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}St\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}N\Theta^2\\St\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta.$$

$$40,592 + 16,758 = 39,109 + 18.$$

Somme 57,350 = somme 57,109.

Hydrate de strontiane $\left.\begin{matrix}\mathrm{St}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta = 60,75$ (poids moléc.).

			Vol. mol.
Pesant. spécif.,	3,625	(Filhol)........	= 16,758

Nitrate de strontiane $\left.\begin{matrix}\mathrm{N\Theta^2}\\ \mathrm{St}\end{matrix}\right\}\Theta = 105,75$ (poids moléc.).

			Vol. mol.
Pesant. spécif.,	2,704	(Playfer et Joule)...	= 39,109

XXIII. — Formation du sulfate acide de potasse.

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{S\Theta^2}\\ \mathrm{H^2}\end{matrix}\right\}\Theta^2 + \left.\begin{matrix}\mathrm{Ka}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\mathrm{S\Theta^2}\\ \mathrm{H.Ka}\end{matrix}\right\}\Theta^2 + \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta.$$

52,203 + 27,460 = 62,936 + 18.

Somme 80,663 = somme 80,936.

Acide sulfurique $\left.\begin{matrix}\mathrm{S\Theta^2}\\ \mathrm{H^2}\end{matrix}\right\}\Theta^2 = 98$ (poids moléculaire).

					Vol. mol.
Pesant. spécif.,	1,857	à	0° c.	(Bineau)..........	= 52,858
»	1,854	à	0° c.	(Marignac)........	= 52,858
»	1,849	à	10° c.	(Ure)............	= 53,001
»	1,842	à	15° c.	(Bineau)..........	= 53,203

Sulfate acide de potasse $\left.\begin{matrix}\mathrm{S\Theta^2}\\ \mathrm{H.Ka}\end{matrix}\right\}\Theta^2 = 136,13$ (poids mol.).

			Vol. mol.
Pesant. spécif.,	2,163	(Graham-Otto)..........	= 62,936

XXIV. — Formation du sulfate de soude.

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{S\Theta^2}\\ \mathrm{H^2}\end{matrix}\right\}\Theta^2 + \left.\begin{matrix}\mathrm{Na}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}\mathrm{Na}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\mathrm{S\Theta^2}\\ \mathrm{Na^2}\end{matrix}\right\}\Theta^2 + 2\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta.$$

53,203 + 18,779 + 18,779 = 54,717 + 36.

Somme 90,761 = somme 90,717.

Soude $\left.\begin{matrix}N\\H\end{matrix}\right\}\Theta = 40$ (poids moléculaire).

			Vol. mol.
Pesant. spécif.,	2,130	(Filhol)........	= 18,779

Sulfate de soude $\left.\begin{matrix}S\Theta^2\\Na^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 = 142$ (poids moléculaire).

			Vol. mol.
Pesant. spécif.,	2,931	(Karsten)	= 54,010
»	2,629	(Filhol)..........	= 54,051
»	2,597	(Playfer et Joule)...	= 54,717

XXV. — Double décomposition du sulfate de potasse et du nitrate de baryte.

$$\left.\begin{matrix}N\Theta^2\\Ba\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}N\Theta^2\\Ba\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}S\Theta^2\\Ka^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 = \left.\begin{matrix}S\Theta^2\\Ba^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 + \left.\begin{matrix}N\Theta^2\\Ka\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}N\Theta^2\\Ka\end{matrix}\right\}\Theta.$$

$$41{,}313 + 41{,}313 + 66{,}439 = 52{,}940 + 48{,}065 + 48{,}065.$$

Somme 149,062 = somme 149,070.

Sulfate de potasse $\left.\begin{matrix}S\Theta^2\\Ka^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 = 174{,}26$ (poids moléc.).

			Vol. mol.
Pesant. spécif.	2,662	(Kopp).........	= 65,462
»	2,623	(Karsten).......	= 66,436

Sulfate de baryte $\left.\begin{matrix}S\Theta^2\\Ba^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 = 234$ (poids moléculaire).

			Vol. mol.
Pesant. spécif.,	4,48	(G. Rose).......	= 52,232
»	4,446	(Mohs).........	= 52,631
»	4,420	(Breithaupt).....	= 52,941

XXVI. — Formation du sulfate de zinc et de potasse.

$$\left.\begin{matrix}S\Theta^2\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 + \left.\begin{matrix}Ka\\H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}Zn\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}S\Theta^2\\Zn.Ka\end{matrix}\right\}\Theta^2 + 2\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta.$$

$$52{,}858 + 26{,}728 + 16{,}223 = 59{,}538 + 36.$$

Somme 95,809 = somme 95,538.

Hydrate d'oxyde de zinc $\left.\begin{matrix}Zn\\H\end{matrix}\right\}\Theta = 49,53$ (poids moléc.).

Vol. mol.

Pesant. spécif., 3,053 (Filhol)........ = 16,223

Sulfate de zinc et de potasse $\left.\begin{matrix}S\Theta^2\\Zn.Ka\end{matrix}\right\}\Theta^2 = 167,66$ (p. m.).

Vol. mol.

Pesant. spécif., 2,816 (Joule et Playfer)... = 59,538

XXVII. — Formation du sulfate de potasse et de magnésie.

$$\left.\begin{matrix}S\Theta^2\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 + \left.\begin{matrix}Ka\\H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}Mg\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}S\Theta^2\\Ka.Mg\end{matrix}\right\}\Theta^2 + 2\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta.$$

$$52,858 + 26,728 + 12,341 = 55,075 + 36.$$

Somme 91,927 = somme 91,075.

Hydrate de magnésie $\left.\begin{matrix}Mg\\H\end{matrix}\right\}\Theta = 29,25$ (poids moléc.).

Vol. mol.

Pesant. spécif., 2,350 (Mohs)........ = 12,341

Sulf. de potasse et de magn. $\left.\begin{matrix}SO^2\\Ka.Mg\end{matrix}\right\}\Theta^2 = 147,38$ (p. m.).

Vol. mol.

Pesant. spécif. 2,676 (Playfer et Joule)... = 55,075

XXVIII. — Formation du chlorure de potassium.

$$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Ka\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}Ka\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta.$$

$$28,715 + 27,460 = 38,353 + 18.$$

Somme 56,175 = somme 56,353.

Chlorure de potassium $\left.\begin{matrix}Ka\\Cl\end{matrix}\right\} = 74,598$ (poids moléculaire).

Vol. mol.

Pesant. spécif., 1,978 (Playfer et Joule)... = 37,626
» 1,945 (Kopp).......... = 38,353
» 1,915 (Karsten)........ = 38,949

XXIX. — Formation du chlorure de sodium.

$$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta.$$

$$28,715 + 18,779 = 29,074 + 18.$$

Somme 47,494 = somme 47,074.

Chlorure de sodium $\left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}$ = 58,468 (poids moléculaire).

			Vol. mol.
Pesant. spécif.,	2,078	(Karsten)	= 28,137
»	2,011	(Joule et Playfer)...	= 29,074

XXX. — Formation du chlorure de plomb.

$$\left.\begin{matrix}N\Theta^2\\Pb\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Pb\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}N\Theta^2\\H\end{matrix}\right\}\Theta.$$

$$36,127 + 28,715 = 23,957 + 40,592.$$

Somme 64,302 = somme 64,549.

Nitrate de plomb $\left.\begin{matrix}N\Theta^2\\Pb\end{matrix}\right\}\Theta$ = 165,5 (poids moléculaire).

			Vol. mol.
Pesant. spécif.,	4,581	(Filhol)........	= 36,127

Chlorure de plomb $\left.\begin{matrix}Pb\\Cl\end{matrix}\right\}$ = 139 (poids moléculaire).

			Vol. mol.
Pesant. spécif.,	5,802	(Schabus)........	= 23,957

Ce petit nombre d'exemples suffit, je crois, pour démontrer la vérité de la proposition énoncée plus haut.

L'existence d'une relation pareille entre les volumes moléculaires nous donne un moyen simple de calculer le volume moléculaire et la pesanteur spécifique de tout corps formé par double décomposition, sans faire d'observations

ectes. Le problème se réduit à résoudre une équation à
inconnue. Pour trouver la pesanteur spécifique, il n'y a
à diviser le poids moléculaire par ce volume molécu-
re calculé. C'est ainsi qu'a été formé le tableau suivant,
permet de comparer les volumes moléculaires et les
anteurs spécifiques observés et calculés d'après la loi.

NOMS DES CORPS.		VOLUMES MOLÉCULAIRES		PESANTEURS SPÉCIFIQUES	
		observés.	calculés.	calculées.	observées.
Formiate de méthyl	$\left.\begin{matrix}CHO\\CH^3\end{matrix}\right\}O$	60,096	60,125	0,9979	0,9984 Kopp.
Acétate de méthyl........... ..	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3\end{matrix}\right\}O$	77,389	77,151	0,9592	0,9562 Kopp.
Acétate d'éthyl................	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$	96,650	96,549	0,9114	0,9105 Kopp.
Acétate d'amyl................	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^5H^{11}\end{matrix}\right\}O$	147,109	147,033	0,8841	0,8837 Kopp.
Butyrate d'éthyl...............	$\left.\begin{matrix}C^4H^7O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$	128,30	128,034	0,90603	0,9041 Kopp.
Valérianate de méthyl.	$\left.\begin{matrix}C^5H^9O\\CH^3\end{matrix}\right\}O$	128,67	128,78	0,9007	0,9015 Kopp.
Valérianate d'éthyl............	$\left.\begin{matrix}C^5H^9O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$	147,24	147,48	0,8814	0,8829 Kopp.
Valérianate d'amyl.	$\left.\begin{matrix}C^5H^9O\\C^5H^{11}\end{matrix}\right\}O$	195,60	195,61	0,8793	0,8793 Kopp.
Diacétylglycol..................	$\left.\begin{matrix}C^2H^4\\(C^2H^3O)^2\end{matrix}\right\}O^2$	129,432	130,215	1,121	1,128 Wurtz.
Monacétine....................	$\left.\begin{matrix}C^3H^5\\H^2C^2H^3O\end{matrix}\right\}O^3$	111,66	111,31	1,203	1,20 Berthelot.

Chlorure d'amyl................	$Ȼ^{8}H^{11}Cl$	118,33	118,835	0,8962	0,8358	Pierre.
Monochlorhydrine.............	$Ȼ^{8}H^{7}ClƟ^{2}$	84,35	83,528	1,322	1,31	Berthelot.
Dichlorhydrine................	$Ȼ^{8}H^{6}Cl^{2}Ɵ$	94,160	94,243	1,3688	1,37	Berthelot.
Éther nitrique................	$\left.\begin{matrix}NƟ^{2}\\ Ȼ^{2}H^{5}\end{matrix}\right\}Ɵ$	80,374	80,221	1,1343	1,1322	Kopp.
Nitrate de potasse..............	$\left.\begin{matrix}NƟ^{2}\\ Ka\end{matrix}\right\}Ɵ$	49,137	49,257	2,0531	2,0582	Kopp.
Nitrate de baryte............. .	$\left.\begin{matrix}NƟ^{2}\\ Ba\end{matrix}\right\}Ɵ$	41,313	41,550	3,142	3,161	Joule et Playfer.
Nitrate de strontiane...........	$\left.\begin{matrix}NƟ^{2}\\ St\end{matrix}\right\}Ɵ$	39,109	39,350	2,687	2,704	Joule et Playfer.
Sulfate acide de potasse.........	$\left.\begin{matrix}SƟ^{2}\\ KaH\end{matrix}\right\}Ɵ^{2}$	62,936	62,663	2,172	2,163	Otto.
Sulfate de soude................	$\left.\begin{matrix}SƟ^{2}\\ Na^{2}\end{matrix}\right\}Ɵ^{2}$	54,717	54,761	2,593	2,597	Joule et Playfer.
Sulfate de zinc et de potasse.	$\left.\begin{matrix}SƟ^{2}\\ Zn.Ka\end{matrix}\right\}Ɵ^{2}$	59,538	59,809	2,8032	2,816	
Sulfate de potasse et de magnésie.	$\left.\begin{matrix}SƟ^{2}\\ MgKa\end{matrix}\right\}Ɵ^{2}$	55,075	55,927	2,635	2,676	
Chlorure de potasse............	KaCl	38,353	38,175	1,9541	1,945	Kopp.
Chlorure de plomb.	PbCl	23,957	23,710	5,862	5,802	Schabus.
Bromure d'argent...............	AgBr	29,969	29,924	6,282	6,273	Bœdecker.

L'inspection de ce tableau fait voir qu'on peut, avec une approximation suffisante, déterminer la *pesanteur spécifique théorique* d'un corps solide ou liquide de la même manière que l'on calcule la densité théorique d'un gaz.

On peut parvenir au même résultat d'une autre manière. Une égalité entre deux sommes donne une équidifférence entre les termes extrêmes et les termes moyens. Dans la formation des sels et des éthers par double décomposition, la différence des termes extrêmes est la différence entre le volume moléculaire de l'acide et de l'eau, différence qui est constante pour le même acide. Or, il n'y a qu'à ajouter cette différence au volume moléculaire de l'oxyde hydraté ou de l'alcool pour trouver le volume moléculaire d'un sel ou d'un éther du même acide.

Des faits précédents on peut tirer les conséquences suivantes :

1° Le résultat final des réactions par double décomposition est une simple juxtaposition des atomes sans condensation sensible. Des changements de volumes peuvent se faire seulement au moment même de la réaction.

2° L'influence de la chaleur dans les réactions par double décomposition peut être envisagée comme un travail moléculaire interne dépensé au moment même de la réaction, mais non pas employé pour imprimer aux atomes des éloignements persistants.

3° On peut calculer la pesanteur spécifique théorique d'un corps solide ou liquide de la même manière qu'on calcule la densité théorique d'un gaz.

4° La loi précédente peut être d'une grande utilité dans l'étude de l'eau de cristallisation et des phénomènes que présentent les dissolutions sursaturées.

DE LA DIFFÉRENCE ENTRE LA CHALEUR ÉMISE PAR LES SURFACES POLIES ET DÉPOLIES;

PAR M. G. MAGNUS.

(Traduit de l'allemand par M. Feltz.)

Depuis les recherches de John Leslie sur la chaleur, on sait que les métaux émettent plus de chaleur quand leur surface est dépolie qne quand elle est polie. Ce remarquable phénomène a été fort peu étudié dans son ensemble, et une grande partie des questions qui s'y rapportent sont encore à résoudre. Melloni et ses continuateurs se sont occupés des radiations émises par différents corps à des températures variables; mais jusqu'ici on a très-peu étudié les différences que présentent les radiations émises par un corps dont la température reste constante et dont on modifie la surface. Pour déterminer ces différences il fallait tout d'abord s'assurer si l'accroissement du pouvoir émissif d'une surface dépolie est dû aux aspérités qui la couvrent. Melloni (1) et Knoblauch (2) ont montré qu'il n'en est rien et que l'augmentation du pouvoir émissif est plutôt dû à la diminution de densité que présente une surface qu'on dépolit d'une certaine manière. J'ai moi-même (3), à la suite de quelques autres physiciens, fait remarquer que l'état de division de la surface dépolie a une influence sur la quantité de chaleur émise; cette influence, jointe à celle de la diminution de densité, produit l'accroissement du pouvoir émissif. En dehors de ces notions on ne sait à peu près rien sur les variations de la chaleur émise.

L'accroissement que l'on constate dans le rayonnement d'un corps dont on dépolit la surface sans changer la tem-

(1) *Thermochrose*, p. 90, remarque.

(2) *Annales de Poggendorff*, t. LXX, p. 340.

(3) *Monatsbericht der Akad. der Wiss. zu Berlin*, p. 593 (1864).

pérature provient-il de ce que la surface dépolie présente un plus grand nombre de particules rayonnantes que la surface polie, ou bien chaque radiation isolée augmente-t-elle en intensité? En d'autres termes, les parties vibrantes de la surface polie exécutent-elles des oscillations plus grandes? Les radiations émises par les deux surfaces ont-elles des thermochroses égales ou différentes? Jusqu'ici ces questions n'ont pas été posées, et cela sans doute parce que leur solution présente des difficultés qu'on n'a pas encore pu surmonter.

Au mois d'août de l'an dernier, j'ai fait à l'Académie des Sciences de Berlin une communication établissant qu'une lame de platine chauffée dans la flamme d'un bec de Bunsen émet presque deux fois plus de chaleur quand on la couvre de mousse de platine que lorsqu'elle est polie. Cette observation m'a permis de résoudre une partie des questions dont je viens de parler. Voici les considérations qui ont servi de base à mon travail.

Transmission de la chaleur du platine poli et du platine dépoli.

Si les radiations émises par les deux surfaces, polie et dépolie, avaient même longueur d'onde et même intensité, l'augmentation de la chaleur rayonnante émise par la surface dépolie ne serait due qu'à la multiplication des points d'émission. En traversant différents milieux, ces radiations seraient toujours absorbées dans la même proportion. Si au contraire la lame dépolie émet des rayons de thermochroses différentes, on peut, en faisant passer les rayons des deux sources à travers différents milieux, trouver certaines substances ayant la propriété d'absorber les rayons nouveaux en plus forte proportion que les rayons primitifs. On est donc conduit à faire passer les rayons émis par les deux surfaces à travers divers milieux et à comparer les effets produits.

Pour faire cette comparaison, il était essentiel d'employer deux plaques de même grandeur. Pour cela on découpait, au moyen d'un emporte-pièce, deux plaques circulaires dans la même feuille de platine; ces deux plaques avaient 10 millimètres de diamètre, $0^{mm},3$ d'épaisseur, et chacune d'elles était maintenue dans une position verticale à l'aide de trois fils de platine très-fins qui la fixaient à un support spécial. Ce support permettait de faire occuper successivement aux deux plaques la même place dans la flamme d'un bec de Bunsen. Le gaz qui alimentait ce bec passait par un régulateur, et la flamme ainsi obtenue était parfaitement constante. La plaque de platine destinée à être chauffée était placée parallèlement à la face antérieure de la pile thermo-électrique; son centre se trouvait sur le prolongement de l'axe de la pile. La plaque était à 280 millimètres en avant de celle-ci; entre les deux se trouvait un grand écran avec un diaphragme laissant arriver les rayons sur la pile. Le diamètre du diaphragme était égal à celui de la plaque de platine. Afin de faire tomber tous les rayons perpendiculairement sur la pile, on avait placé à une petite distance de celle-ci un second écran avec un diaphragme de même grandeur que la face de la pile. Par suite de cette disposition, le réflecteur conique dont on arme ordinairement la pile thermo-électrique n'aurait pas augmenté l'effet produit. La sensibilité excessive du galvanomètre rendait du reste ce cône inutile. La pile elle-même se trouvait dans une grande armoire en carton, n'ayant d'autre ouverture que le diaphragme dont je viens de parler. La face antérieure de la pile formait un carré de 13 millimètres de côté; elle était donc un peu plus grande que la plaque rayonnante. La partie postérieure de la pile était recouverte de son couvercle en laiton; pour la protéger contre tous les changements de température, on l'entourait d'une couche épaisse de coton divisé. Afin de rendre la température du cabinet de travail aussi constante que

possible, on avait soin, en hiver, de le chauffer la veille très-tard. On évitait ainsi les courants d'air produits ordinairement par les poêles chauds. J'ai remplacé le galvanomètre à deux miroirs d'acier à peu près astatiques, que j'ai décrit antérieurement (1), par un galvanomètre à deux aiguilles aimantées; la petite tige qui les réunissait se prolongeait et portait au-dessous des deux aiguilles un petit miroir en verre argenté. Ce système d'aiguilles avec le miroir en verre a un moment d'inertie bien plus faible que celui des deux miroirs d'acier, quelque minces qu'on ait pu rendre ceux-ci. Aussi les déviations de ce nouveau galvanomètre étaient-elles près de deux fois plus grandes que celles de mon ancien appareil (2).

---

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXVIII.

(2) Ce galvanomètre est construit tout entier en cuivre rouge. Le fil est enroulé sur deux bobines de ce métal. L'une d'elles est vissée sur une plaque métallique épaisse et fixée avec celle-ci sur le pied de l'instrument; ce pied est muni de vis calantes et peut tourner sur lui-même. La seconde bobine se place sur la même plaque de manière que son axe soit sur le prolongement de celui de la bobine fixe; deux vis à têtes moletées servent à réunir ces deux bobines. Les faces opposées de celles-ci sont entièrement planes et par suite se touchent par tous leurs points. Sur ces bobines on place une boîte cylindrique aplatie, formée de deux moitiés dont chacune est fixée sur l'une des bobines. Lorsque les deux bobines sont juxtaposées, les deux moitiés de la boîte le sont aussi et la boîte est hermétiquement fermée. La partie de la boîte qui est placée sur la bobine fixe porte le tube de verre dans lequel est suspendu le fil destiné à supporter les aiguilles et le miroir. L'aiguille supérieure se trouve dans la boîte; l'aiguille inférieure et le miroir oscillent dans l'espace vide qui se trouve dans l'intérieur des bobines. Cet espace est fermé d'un côté par une lame de cuivre mince et de l'autre côté par une plaque de verre plane à travers laquelle on peut observer le miroir. La petite tige qui relie les deux aiguilles passe par un trou percé dans les deux parois opposées des bobines.

Lorsqu'on enlève la bobine mobile avec la partie de la boîte qui la recouvre, on peut facilement manier les aiguilles et les rendre astatiques sur place si cela est nécessaire. C'est là un avantage que sauront apprécier tous ceux qui se sont servis d'un galvanomètre à miroir. La construction de mon appareil a été si bien soignée par M. Sauerwald, mécanicien à Berlin, qu'on peut enlever la bobine mobile et la remettre en place sans que la position du miroir soit modifiée.

Si on ne peut pas viser avec une lunette dans une direction perpendicu-

On commençait par examiner si les deux plaques de platine émettaient des quantités de chaleur égales avant d'être dépolies. Lorsque cette condition était remplie, on était sûr que les deux plaques occupaient nécessairement une position identique, qu'elles étaient convenablement fixées et que la flamme restait constante. On recouvrait alors l'une des plaques d'une couche bien homogène de mousse de platine, et l'on comparait les quantités de chaleur émises. La quantité de chaleur émise par la plaque recouverte de mousse de platine était presque double de la quantité primitive. On interposait ensuite dans le trajet du faisceau calorifique des plaques de différentes substances, en les fixant devant le diaphragme voisin de la pile; on observait les déviations produites par les rayons transmis par ces substances, en prenant successivement pour source de chaleur la plaque polie et la plaque couverte de mousse

---

laire au méridien magnétique, il suffit de placer devant le galvanomètre un prisme rectangulaire bien taillé. On fait bien dans ce cas de munir le prisme d'une monture en cuivre et de le relier au moyen d'un tube mince de caoutchouc avec l'ouverture qui porte la plaque de verre.

Si l'on veut éviter l'emploi du prisme, il faut modifier la construction du galvanomètre de manière à placer le miroir au-dessus des aiguilles. On remplace alors la boîte, qui dans ce cas devrait être assez haute pour contenir l'aiguille supérieure et le miroir, par un support solide établi sur la bobine fixe et destiné à porter le tube de verre qui renferme le fil. Lorsque les aiguilles et le miroir sont en place, on visse la bobine mobile sur la bobine fixe et on recouvre l'aiguille supérieure et le miroir d'une calotte en cuivre mince ayant à sa partie supérieure une ouverture circulaire destinée à laisser passer le tube de verre contenant le fil. La calotte porte une ouverture fermée par une plaque de verre verticale, et comme elle peut être tournée à volonté, on peut observer le miroir dans toutes ses positions. Il suffit que le miroir soit parallèle à la lame de verre quand il est à l'état de repos. La calotte repose sur une plaque métallique composée de deux moitiés dont chacune est fixée sur l'une des deux bobines; son rebord inférieur est rodé sur la plaque. L'ouverture qui laisse passer le tube de verre est fermée hermétiquement par ce tube. Cette manière de construire le galvanomètre a l'avantage de permettre d'employer des bobines plus aplaties et de rapprocher ainsi l'aiguille inférieure du fil traversé par le courant.

de platine, que par abréviation j'appellerai dans la suite plaque platinée (1).

Voici les substances dont on a interposé des plaques dans le trajet du faisceau calorifique : le sel gemme, le spath calcaire, le cristal de roche, la topaze enfumée, l'agate, le verre de miroir, le flint, le verre vert foncé; ces plaques avaient de 6 à 7 millimètres d'épaisseur. On s'est aussi servi de plaques de verre coloré, rouge, orangé, vert, bleu, violet; de verre incolore, de verre poli et dépoli. Ces plaques avaient environ 2 millimètres d'épaisseur.

Un certain nombre de ces plaques absorbaient en proportion égale les rayons émis par l'une et l'autre des deux sources. Désignant par I la déviation des aiguilles du galvanomètre lorsque les rayons émis par la plaque polie tombaient directement sur la pile, par i la déviation produite quand on interposait une plaque, par I_1 et i_1 les mêmes déviations pour la plaque de platine platiné, on a

$$\frac{i}{I} = \frac{i_1}{I_1}.$$

M. Tyndall a publié tout récemment une observation très-intéressante; il a montré qu'une dissolution complétement opaque d'iode dans du sulfure de carbone transmet les rayons calorifiques aussi bien que le sulfure de carbone pur. J'ai pensé qu'il était intéressant d'interposer dans le trajet du faisceau calorifique des couches de sulfure de carbone pur et de sulfure de carbone opaque. Pour cela on en renfermait une couche de 10 millimètres d'épaisseur

(1) La manière la plus simple de platiner une plaque de platine consiste à étendre à sa surface, avec un pinceau, une couche mince et bien homogène d'une bouillie assez claire de chloroplatinate d'ammoniaque délayé dans l'eau; on dessèche et on calcine avec précaution dans la flamme. On applique ainsi le nombre de couches nécessaire pour avoir l'épaisseur que l'on désire. Quand on dépose le chloroplatinate d'ammoniaque en couches épaisses, il se divise par la calcination et ne recouvre pas la plaque d'une manière homogène.

entre deux lames très-minces de sel gemme. Les deux liquides absorbent en proportion égale la chaleur des deux sources, de sorte que nous avons encore

$$\frac{i}{I}=\frac{i_1}{I_1}.$$

Pour un certain nombre de plaques j'ai trouvé $\frac{i}{I}$ toujours plus grand que $\frac{i_1}{I_1}$. La différence ne restait pas constante pour les diverses plaques et elle était toujours assez petite.

En interposant une plaque d'alun on trouva, au contraire, une différence très-frappante entre les proportions de chaleur transmise, provenant des deux sources; cette différence était si considérable, que la quantité absolue de chaleur transmise par la plaque d'alun était à peine plus grande dans le cas du platine platiné.

Il est presque inutile de dire que les recherches portèrent sur plusieurs plaques d'alun. Il était d'autant plus nécessaire de procéder ainsi, que l'alun ne transmet en général qu'une faible proportion de la chaleur totale. Six plaques entièrement différentes de $1^{mm},5$ à $9^{mm},5$ d'épaisseur donnèrent le même résultat. Pour toutes on avait

$$\frac{i}{I}>\frac{i_1}{I_1};$$

elles émettaient des quantités de chaleur qui variaient avec leur épaisseur et leur structure; mais la quantité absolue transmise par chaque plaque restait à peu près la même pour les deux sources.

Le tableau suivant indique les quantités de chaleur transmises par ces différentes plaques :

NUMÉRO de la plaque	ÉPAISSEUR.	PLATINE	
		Poli. $\frac{i}{I}$.	Dépoli. $\frac{i_1}{I_1}$.
	mm		
1	1,5	7,77 p. 100	4,34 p. 100
2		4,16 »	2,33 »
3	6,5	4,07 »	2,32 »
4	8,0	4,07 »	2,28 »
5	9,5	3,00 »	1,73 »
6 (*)	9,25	3,14 »	1,90 »

(*) Un peu moins transparent que le n° 5.

Des plaques de copal de différentes espèces et d'épaisseurs variables produisirent le même effet. La différence entre $\frac{i}{I}$ et $\frac{i_1}{I_1}$ était très-grande ; cependant les quantités absolues de chaleur transmise ne concordaient pas aussi bien que pour l'alun.

Comme les différentes plaques, surtout celles d'alun et de copal, n'absorbent pas des quantités proportionnelles de la chaleur émise par les deux sources, il faut, ou bien que le platine platiné émette des radiations d'une thermochrose nouvelle, ou bien que l'augmentation d'intensité que l'on obtient en recouvrant de mousse de platine une plaque de platine ne porte que sur certaines thermochroses. Il se peut aussi qu'il se produise en même temps des radiations de thermochroses nouvelles et une augmentation dans l'intensité de certaines radiations émises par le platine poli.

Les expériences sur l'absorption ne permettent pas de décider entre ces diverses hypothèses. S'il ne se produit pas de nouvelles radiations, la propriété que possède l'alun, de transmettre en quantités à peu près égales les radiations

des deux sources, prouve que les radiations qu'il transmet n'augmentent que peu ou point du tout en intensité quand on platine la lame ; cette augmentation porte donc surtout sur les autres radiations.

Expériences à l'aide du prisme.

J'ai cru utile de chercher à résoudre ces questions en décomposant la chaleur par un prisme. Cette décomposition se fait dans les conditions les plus favorables quand on emploie un prisme et des lentilles de sel gemme. Mais comme le sel gemme absorbe toujours une petite quantité de chaleur et qu'il se peut qu'il exerce une influence sur les radiations mêmes que nous étudions, on a eu soin de faire des expériences avec et sans lentilles ; les lentilles servaient à mieux séparer les différentes couleurs.

Décomposition de la chaleur sans lentilles.

Pour faire tomber des rayons parallèles sur le prisme, on plaça plusieurs diaphragmes entre la pile et la source de chaleur.

On remplaça les plaques circulaires de platine par deux bandes de platine de 3 millimètres de largeur et de 33 millimètres de hauteur. De même que les plaques, on les fixait par des fils minces de platine au support destiné à leur faire occuper successivement la même place dans la flamme d'un bec de Bunsen. Vis-à-vis de la bande de platine incandescente et à une distance d'environ 60 millimètres se trouvait un premier diaphragme, fixé dans la paroi antérieure d'une grande armoire en carton, longue de 1 mètre sur 50 centimètres de hauteur et de largeur ; ce diaphragme avait la même hauteur que les bandes, mais il était un peu moins large. Derrière lui, à une distance d'environ 100 millimètres, se trouvait, dans l'intérieur de l'armoire, un second diaphragme de mêmes dimensions ; enfin, immédiatement derrière ce second diaphragme, était fixé le prisme

de sel gemme. Une pile linéaire, munie d'une fente de $0^{mm},5$ de largeur, servait à étudier les différentes parties du spectre produit.

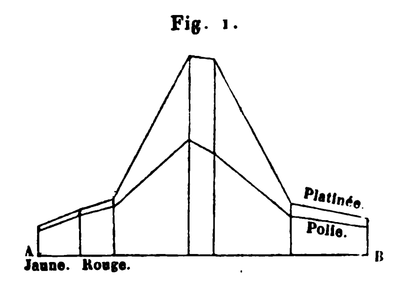
Un écran métallique double, placé entre la bande incandescente et le premier diaphragme, protégeait ce diaphragme, ou plutôt ses bords, contre tout échauffement. Pendant l'expérience, on enlevait cet écran. Comme il se trouvait à une très-petite distance de la flamme, on pouvait craindre que sa paroi postérieure ne s'échauffât à la longue; on le remplaçait donc de temps en temps par un autre écran.

On commençait par projeter directement les rayons lumineux émis par la bande de platine, sur un écran blanc, en enlevant le prisme. On pouvait ainsi s'assurer que la bande incandescente et les deux diaphragmes se couvraient exactement; deux expériences consécutives avec les deux lames permettaient de constater que la seconde bande occupait identiquement la même place que la première. On mettait alors le prisme en place et on déterminait la température des différentes parties du spectre au moyen de la pile thermo-électrique qu'un mécanisme convenable permettait de déplacer du dehors. Pour être certain que les deux lames produisaient des effets identiques quand leurs surfaces étaient les mêmes, on s'en servait d'abord sans en couvrir aucune de mousse de platine. On s'assurait que la pile thermo-électrique donnait dans les différentes parties du spectre des déviations identiques quelle que fût la bande de platine employée; on recouvrait alors l'une des lames de mousse de platine et on déterminait les températures dans les différentes parties du spectre pour chacune des deux plaques, en les plaçant successivement dans la flamme pour une même position de la pile.

On a construit graphiquement les résultats de ces expériences afin de les rendre plus faciles à examiner. La *fig.* 1 représente une de ces constructions. On a pris pour or-

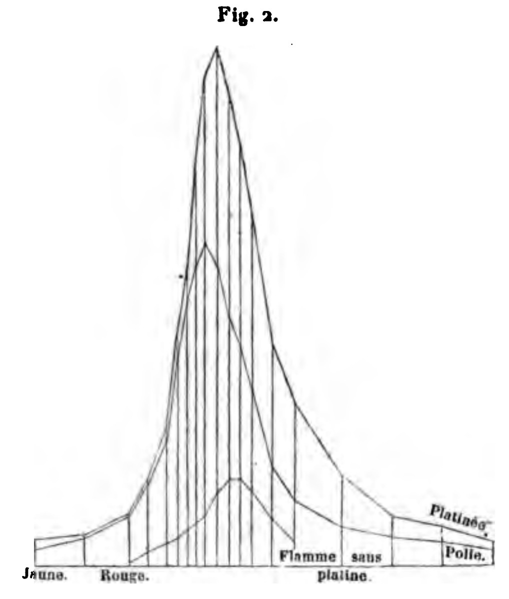
données les déviations initiales données en millimètres par le galvanomètre. Les abscisses portées sur la ligne horizon-

Fig. 1.



tale AB sont égales au double du déplacement de la pile thermo-électrique, d'une observation à l'autre. La courbe

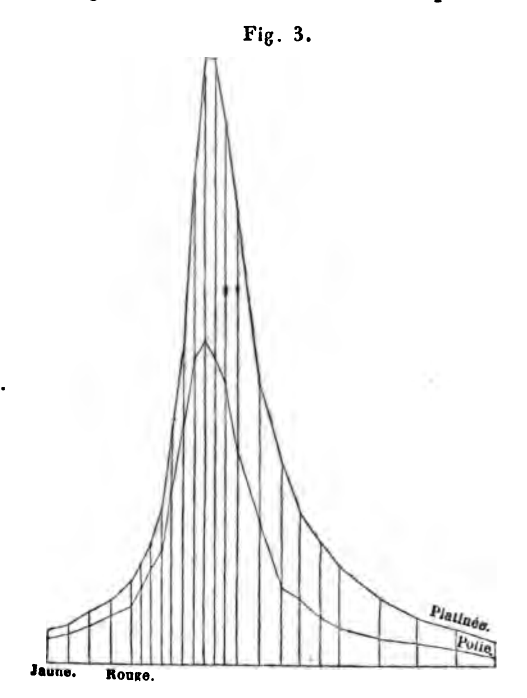
Fig. 2.



ainsi obtenue représente la distribution de la chaleur dans le spectre. Les plus grandes ordonnées se rapportent au platine platiné. Dans toutes les figures on a relié par des lignes droites les points donnés par l'expérience.

Au commencement de l'expérience on plaçait la pile à la limite du rouge visible. Ainsi l'ordonnée qui est désignée

Fig. 3.



par le mot *rouge*, dans la figure, indique la déviation du galvanomètre dans cette position; elle a donc été obtenue expérimentalement. Il en est de même pour l'ordonnée qui correspond à la couleur jaune. Les autres couleurs n'ont pu être observées exactement.

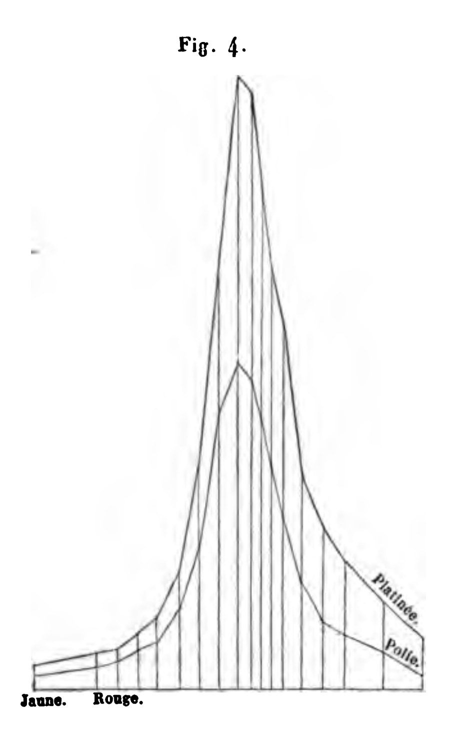
A la suite de ces expériences on en fit d'autres, dans lesquelles on se servit de lentilles.

Décomposition de la chaleur par des lentilles de sel gemme.

Les radiations émises par la lame incandescente tombaient sur une fente de 1 millimètre de large pratiquée dans

la paroi antérieure de l'armoire en carton dont nous avons parlé plus haut. En arrière de cette fente, dans l'intérieur

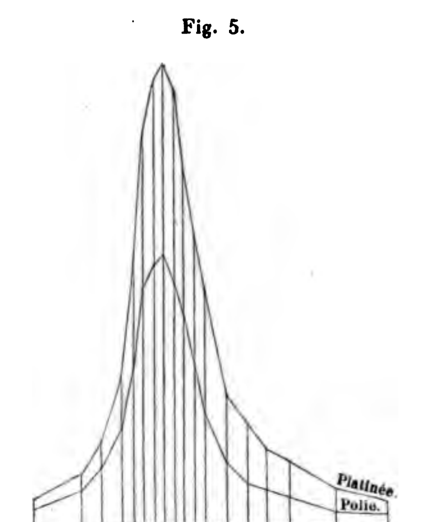
Fig. 4.



de l'armoire et à une distance égale à sa distance focale, se trouvait une lentille de sel gemme qui rendait parallèles les rayons tombant sur le prisme placé à une petite distance derrière elle. Derrière le prisme se trouvait une seconde lentille au foyer de laquelle se formait le spectre. Ce spectre était étroit, sa partie visible n'avait que 4 à 5 millimètres de large. Pour en étudier les différentes parties on se servait de la pile linéaire avec sa fente de $0^{mm},5$. On prenait d'ailleurs les mêmes précautions que dans les recherches faites avec le prisme seul; on comparait d'abord les deux bandes de platine non platinées; après les avoir

trouvées identiques, on en platinait une et on déterminait l'effet produit par chacune d'elles.

Fig. 5.



Les résultats ainsi obtenus ont été construits graphiquement. Les *fig.* 2, 3, 4 et 5 représentent quelques-unes de ces courbes. On a pris pour ordonnées les $\frac{2}{3}$ des déviations initiales exprimées en millimètres. Les abscisses représentent quatre fois les déplacements de la pile thermo-électrique dans le spectre.

La flamme du bec de Bunsen émettait elle-même des radiations; on déterminait son influence à plusieurs reprises en opérant successivement avec le platine poli, avec le platine platiné et avec la flamme seule. Dans la *fig.* 2, les plus petites ordonnées représentent l'effet de la flamme seule. Si l'on retranche ces ordonnées de celles qui représentent l'effet du platine poli et de la flamme et de celles qui représentent l'effet du platine platiné et de la flamme, la différence devient encore plus grande pour les deux sur-

faces de platine. La *fig.* 6 représente la courbe de ces

Fig. 6.

Platinée.
Polie.
Jaune. Rouge.

différences, telles qu'elles résultent des valeurs données par la *fig.* 2.

Conséquences.

Toutes ces courbes montrent que le maximum de température tombe dans la partie obscure du spectre, c'est-à-dire au delà du rouge; il est à peu près au même point dans toutes les expériences. Ce maximum est près de deux fois plus grand pour la plaque platinée que pour la plaque polie. L'accroissement de la quantité de chaleur émise par la plaque platinée se fait surtout remarquer dans la partie obscure du spectre; dans la partie visible, la chaleur émise par le platine platiné dépasse à peine celle qu'émet le platine poli. Ce sont donc surtout les vibrations ultra-rouges qui augmentent d'intensité par suite du platinage de la plaque. Ces mêmes vibrations ont déjà la plus grande intensité parmi celles émises par le platine poli, et en général par tous les corps incandescents.

Les espaces compris entre les courbes et la ligne des abscisses de la *fig.* 6 représentent les quantités totales de chaleur contenues dans les spectres du platine poli et du platine dépoli. En calculant ces surfaces on trouve que les quantités de chaleur sont dans le rapport de 10 : 18.

Si l'on calcule la quantité de chaleur comprise dans la partie lumineuse des deux spectres jusqu'à la limite du rouge, indiquée dans la *fig.* 6, on trouve qu'elle est le 0,1 de la quantité totale pour la plaque polie et les 0,068 pour la plaque platinée.

Les spectres calorifiques des deux lames de platine sont probablement continus. Il se peut cependant qu'ils soient discontinus en certains points et que les portions sans chaleur soient tellement étroites, qu'elles échappent aux observations faites avec la pile thermo-électrique. Si l'on admet la continuité de ces spectres, c'est-à-dire si l'on admet que la partie du spectre dans laquelle on peut observer des élévations de température renferme des rayons de toutes les longueurs d'onde, l'expérience prouve que le platine platiné ne produit pas d'autres longueurs d'onde que le platine poli, car sans cela les spectres des deux sources différeraient par leur étendue, ce qui n'a pas lieu.

Comme la quantité absolue de chaleur transmise par l'alun est à peu près la même pour les deux sources, il paraît probable que l'alun transmet les radiations voisines du bleu, car ces radiations sont émises en quantités à peu près égales par les deux lames de platine.

Jusqu'ici je n'ai pu réussir à démontrer directement que l'alun transmet principalement les rayons qui appartiennent à la partie colorée du spectre ou qui s'en rapprochent. Lorsque, pendant mes recherches avec le prisme de sel gemme, j'interposais une lame d'alun dans le trajet du faisceau, les déviations devenaient si petites, à cause de la petite quantité de chaleur transmise par l'alun, que les

indications de la pile thermo-électrique devenaient incertaines.

Mais les expériences de MM. Jamin et Masson, sur la distribution de la chaleur dans le spectre solaire (1), nous portent à supposer que l'alun transmet les rayons de la partie colorée du spectre du platine incandescent comme il transmet la partie correspondante du spectre solaire. Ces messieurs ont fait passer les rayons du spectre solaire à travers des lames également épaisses de sel gemme, de verre et d'alun; ils ont trouvé que les radiations obscures du spectre solaire passent en plus petite quantité à travers le verre qu'à travers le sel gemme, en plus petite quantité encore à travers l'alun qu'à travers le verre. Par contre, ces trois substances transmettent à peu près également bien les rayons émis par la partie colorée du spectre.

Il résulte des expériences précédentes que *l'augmentation de la quantité de chaleur émise par le platine, quand on dépolit sa surface sans changer sa température, ne tient pas à une augmentation régulière de l'intensité de tous les rayons émis, et que les rayons rouges ou voisins du rouge, surtout les rayons ultra-rouges, augmentent principalement en intensité.*

Les amplitudes seules changent, et non la durée des oscillations; car si la durée des oscillations changeait, il se produirait de nouvelles longueurs d'ondes. Dans la limite de mes recherches au moyen du prisme, rien de pareil ne s'est présenté, puisque les spectres du platine poli et du platine dépoli ont même étendue.

Ainsi, *quand la surface du platine est dépolie, les amplitudes seules varient, mais les durées des oscillations restent les mêmes.*

L'accroissement que subit le pouvoir émissif d'une surface polie, lorsqu'on la dépolit, nous apprend que le rayon-

(1) JAMIN, *Cours de Physique*, t. II, p. 236.

nement et par suite l'absorption, ne dépendent pas seulement de la nature de la substance ou de la composition de ses molécules, mais que l'état d'agrégation du corps a une influence réelle sur ces phénomènes.

Diminution de la lumière lorsque le rayonnement calorifique augmente.

Il est bien étonnant de voir que le platine platiné, qui émet près de deux fois plus de chaleur que le platine poli, n'est pas plus éclairant que ce dernier. Au contraire, le platine platiné paraît toujours moins lumineux que le platine poli; de même, le spectre provenant du platine platiné est moins éclairé que celui du platine poli. Mais la masse du platine augmente quand on le couvre de mousse de platine, et son volume devient plus grand. On pourrait donc croire que le platine platiné prend une température moins élevée; mais il n'en est rien, car on peut rendre la lame de platine poli plus épaisse ou bien fixer seulement sur quelques points de sa surface des morceaux de platine plus épais, sans que pour cela ces parties émettent moins de lumière que les parties restées minces. De plus, le rayonnement calorifique d'une plaque de platine épaisse ne diffère en rien de celui d'une plaque mince. Lorsqu'un côté seulement de la plaque de platine est platiné, ainsi que cela arrivait presque toujours dans mes expériences, le côté poli paraît plus sombre, de même que la face platinée. Quand on fixe de la mousse de platine sur des points isolés de la lame de platine, on aperçoit ces places du côté opposé comme des taches plus sombres pendant l'incandescence; le platine semble ainsi devenir transparent par l'incandescence. Des morceaux de platine poli, fixés sur des points isolés d'une plaque de platine poli, ne s'aperçoivent pas du côté opposé.

Quand une lame de platine mince, polie des deux côtés, est recouverte de mousse de platine sur l'une de ses sur-

faces, le côté resté poli émet moins de chaleur qu'à l'origine. Quand on recouvre de mousse de platine la seconde face d'une lame platinée d'un côté, le pouvoir émissif de ce côté diminue. On ne peut expliquer ce phénomène qu'en admettant que la bande de platine, quoique entourée par la flamme, prend à sa surface une température un peu plus basse par suite de l'accroissement du rayonnement. Il se produit donc ici une transformation de la lumière en chaleur, en ce sens que la grande émission de chaleur rayonnante diminue la température de la surface rayonnante et son intensité lumineuse.

Si l'on fixe sur une lame mince de platine, polie des deux côtés et plongée dans la flamme, une autre bande de platine, platinée sur l'une de ses surfaces et placée de manière à tourner vers l'extérieur la partie platinée, on voit ce platine double devenir plus sombre; la partie platinée change le plus, mais la face polie perd aussi de son éclat. Si l'on retourne ensuite la bande platinée de manière à placer la surface dépolie à l'intérieur, on voit les deux faces redevenir brillantes.

Comparaison des spectres des flammes éclairantes et des flammes pâles.

Le pouvoir éclairant considérable que prend une flamme pâle, quand on y introduit une petite quantité de soude ou d'un sel quelconque, me fit supposer que l'intensité de la chaleur augmente dans le même rapport que celle de la lumière. J'ai, il est vrai, déjà indiqué dans un Mémoire antérieur (1) qu'une flamme rendue éclairante par la présence de la soude n'émet pas plus de chaleur que quand elle n'est pas éclairante. Mais ce fait pouvait tenir à ce que les chaleurs obscures diminuent d'intensité à mesure que les radiations visibles augmentent. Est-ce ainsi que le phé-

(1) *Monatsbericht, etc.*, p. 594 (1864).

nomène se passe? La chaleur augmente-t-elle proportionnellement à l'augmentation de la lumière? L'étude des spectres produits par une flamme successivement éclairante et obscure peut nous donner la solution de ces questions.

La flamme du bec de Bunsen ne rayonne en général que peu de chaleur, et une faible partie seulement de cette chaleur tombe dans la partie colorée du spectre; aussi, l'élévation de la température, dans cette partie du spectre, est tellement faible, qu'elle ne peut se constater que dans le rouge. Cela ne nous empêche pas d'établir une comparaison entre les spectres produits par la flamme non éclairante et la flamme rendue brillante par la soude. En effet, si le rayonnement calorifique était proportionnel au rayonnement lumineux, ou s'il augmentait seulement à peu près dans la même proportion, la chaleur de la partie jaune du spectre de la flamme éclairante deviendrait assez forte pour être sensible à la pile thermo-électrique. J'ai trouvé que cela n'a jamais lieu. Pour reconnaître comment se comportent les autres radiations, surtout les radiations obscures, j'ai comparé les deux spectres et je les ai trouvés identiques dans toute leur étendue. S'il y a entre eux des différences, elles sont comprises dans la limite des erreurs d'observation. Inutile de dire que dans ces expériences on a pris les précautions nécessaires pour empêcher les rayons provenant de la soude solide ou liquide ou du fil de platine d'arriver sur la pile. Il faut de même avoir soin de comparer des surfaces rayonnantes de dimensions égales pour les deux flammes, car la flamme change de grandeur et de forme par l'introduction de la soude. Si donc on compare les deux flammes entières en les plaçant devant le réflecteur conique d'une pile thermo-électrique, la surface rayonnante de la flamme brillante est plus grande que celle de la flamme pâle, et, sans qu'il y ait augmentation de la chaleur produite, il entrera une plus grande quantité de rayons dans le cône.

Le même phénomène se présente quand on compare la flamme ordinaire du bec de Bunsen à cette même flamme rendue éclairante par la présence de particules de charbon solide. Dans la flamme ordinaire, l'air atmosphérique se mélange avec le gaz avant sa sortie du bec, et la flamme ainsi obtenue est plus petite que celle qui se forme quand on ferme l'ouverture inférieure du bec; dans ce cas, l'air n'arrive que du dehors, de sorte que le charbon éliminé dans la partie centrale de la flamme brûle seulement sur les bords. Mais si l'on compare les spectres de deux portions d'égales surfaces de chacune des deux flammes, on les trouve identiques.

La plus grande partie des radiations calorifiques émises par les deux flammes se trouvent au delà du rouge; il n'y a donc rien d'étonnant à trouver que dans cette partie obscure du spectre l'intensité reste la même pour les deux sources; mais on est surpris de voir la chaleur rester constante dans la partie visible, malgré la grande différence d'éclat qui s'y manifeste.

Ce résultat peut paraître surprenant au premier abord puisqu'on sait que les particules solides de soude et de charbon qui rendent la flamme éclairante émettent plus de chaleur que les particules gazeuses. Mais quand on considère la petite quantité de ces particules solides dont les moindres traces suffisent pour donner le plus vif éclat à la flamme, quand on remarque que ces particules se renouvellent sans cesse et empruntent à la flamme elle-même la chaleur nécessaire pour s'échauffer, on ne s'étonne plus de ne pas pouvoir observer de différence entre la chaleur rayonnante des deux flammes. L'accroissement extraordinaire de l'intensité lumineuse produit par la présence de ces particules solides n'en est que plus remarquable.

Considérations finales.

On sait que Melloni, à la suite des premières expériences qui lui avaient appris que la lumière et la chaleur sont transmises en proportions tout à fait différentes par une seule et même substance, avait conclu que la lumière et la chaleur ne sont pas identiques. Plus tard il a abandonné cette manière de voir. Je ne crois tout de même pas que Melloni ait jamais considéré la lumière et la chaleur comme identiques, car il parle seulement du « *lien le plus puissant qui réunisse ensemble ces deux grands agents de la nature* (1). »

Avant de discuter la question de l'identité de la chaleur et de la lumière, il faut, à mon avis, établir nettement la différence qui existe entre elles.

Pour concevoir la propagation de la chaleur à travers le vide, on est obligé, comme pour la lumière, d'admettre l'existence d'un éther remplissant l'espace et produisant par ses vibrations la propagation de la chaleur; l'hypothèse la plus simple consiste à admettre que le même éther sert à la propagation de la chaleur et de la lumière. Lorsque les vibrations calorifiques rencontrent un corps, elles communiquent à l'éther qu'il renferme un mouvement correspondant à leur propre mouvement, en supposant toutefois que cet éther puisse prendre leur mouvement.

Il faut avant tout constater la nature de ces vibrations et savoir en quoi elles diffèrent de celles qui produisent la lumière. Or, les vibrations calorifiques ont pour résultat de modifier la position des différentes parties du corps auquel elles se communiquent. Tout corps se dilate sous l'influence des rayons calorifiques qui tombent sur sa surface; ses différentes parties changent donc de position, les unes par rapport aux autres. Ce n'est que dans le cas où les rayons calorifiques tomberaient sur un corps parfaitement

(1) *Thermochrose*, p. 333.

diathermane qu'ils ne produiraient pas de dilatation, et par suite pas de changement de place parmi les molécules. Mais il n'existe pas de corps entièrement diathermane, puisque l'air atmosphérique lui-même ne transmet pas intégralement les rayons calorifiques; il est vrai qu'il n'y a non plus de corps entièrement transparent : il pourrait donc se faire que la lumière eût aussi une action sur les molécules des corps. Jusqu'ici on n'a encore constaté aucune action de ce genre, si ce n'est que la lumière peut déterminer des combinaisons chimiques et produire la fluorescence et la phosphorescence. Les particules du corps sont certainement en mouvement pendant que ces phénomènes s'accomplissent, mais ce mouvement a échappé à l'observation directe. On peut donc indiquer la différence caractéristique qui existe entre les vibrations lumineuses et les vibrations calorifiques en disant que ces dernières modifient d'une manière sensible la position des parties du corps sur lequel elles tombent, ce qui n'a pas lieu pour les vibrations lumineuses.

Plus l'action des radiations calorifiques sur un corps se prolonge, plus celui-ci se dilate: le changement qui se fait dans la position de ses parties constituantes est donc une fonction du temps. Mais pour une amplitude déterminée des vibrations communiquées à un corps quelconque, c'est-à-dire pour une intensité déterminée du corps rayonnant, la position des molécules du corps absorbant ne peut varier au delà d'une certaine limite. En effet, le corps qui reçoit les radiations ne peut jamais devenir plus chaud que le corps qui les émet. Ordinairement il ne prend même qu'une température un peu inférieure à celle du corps rayonnant, parce qu'il rayonne continuellement dans l'espace environnant une partie de la chaleur qu'il reçoit. Dans un seul cas, lorsque le corps froid ne rayonne que vers le corps chaud, par exemple lorsque celui-ci entoure complétement le premier en formant pour ainsi dire une

enveloppe autour de lui, dans ce cas seulement, le corps enveloppé prend la même température que le corps chaud, parce qu'il n'émet pas plus de chaleur qu'il n'en reçoit.

Ainsi, une partie du mouvement communiqué à un corps qui s'échauffe est toujours rendue à l'espace ou plutôt à l'éther environnant, et la température d'un corps ne reste constante que quand il cède autant de mouvement qu'il en reçoit.

Nous ne connaissons aucune communication de mouvement analogue pour la lumière; le corps éclairé peut réfléchir la lumière ou l'absorber, sans pour cela devenir lumineux lui-même, à moins que l'insolation ne le rende phosphorescent ou fluorescent.

Le mouvement que prennent les molécules du corps sur lequel tombent les radiations calorifiques donne toujours naissance à de nouveaux mouvements de molécules matérielles, car le corps échauffé rayonne de la chaleur vers d'autres corps, les échauffe et met en mouvement leurs molécules. Ce sont ces communications mêmes du mouvement aux parties matérielles, qui permettent à la chaleur de se transformer en travail, et réciproquement au travail de produire de la chaleur.

Cette communication du mouvement présente ceci de remarquable, que quelles que soient les thermochroses des rayons calorifiques qui tombent sur un corps, celui-ci s'échauffe et n'émet que les thermochroses qui lui sont propres. La lumière nous présente quelque chose d'analogue par rapport à la fluorescence, car un corps, lorsqu'il devient fluorescent, prend la couleur qui lui est propre et qui n'est pas la même que celle qu'il reçoit.

Lorsqu'on veut traiter la question de l'identité de la chaleur et de la lumière, il faut donc avant tout se rappeler que la chaleur provient des mouvements des parties matérielles ou de l'éther qui se trouve entre ces parties, et que ces mouvements ont pour résultat d'éloigner les unes des

autres les différentes parties du corps; enfin, que les vibrations lumineuses ne produisent pas de changement analogue. Si ces vibrations agissent sur les parties matérielles du corps, leur action est, dans tous les cas, entièrement différente de celle de la chaleur, puisque la lumière n'augmente pas la distance des parties matérielles des corps de manière à produire une dilatation.

Lorsque la température d'un corps s'élève, le nombre des thermochroses émises augmente; à une certaine température le corps commence à émettre des rayons lumineux, les rayons rouges d'abord, parce qu'ils ont la plus grande longueur d'onde; à mesure que la température monte, de nouvelles couleurs apparaissent, jusqu'à ce que le corps soit chauffé au blanc. Cette formation de nouvelles couleurs semble provenir de la dilatation progressive du corps ou, ce qui revient au même, de ce que les molécules matérielles s'éloignent de plus en plus et permettent ainsi aux molécules de l'éther, peut-être aux molécules mêmes du corps, d'exécuter des vibrations nouvelles de plus en plus rapides.

Malgré la différence qui existe entre la chaleur et la lumière, on peut se demander si elles sont dues toutes deux à une seule et même force, à peu près comme l'électricité et le magnétisme proviennent d'une force unique, ou, pour m'exprimer en d'autres termes, on peut se demander si les mêmes vibrations se manifestent par la lumière et par la chaleur.

On sait que la lumière est due à des oscillations transversales, et la polarisation de la chaleur nous force à admettre que cette dernière est aussi accompagnée d'oscillations transversales. Il est donc très-possible que notre œil, par suite de sa nature propre, perçoive comme très-grands des changements produits dans ces oscillations transversales, même quand ils sont incapables de donner naissance à des changements calorifiques appréciables. L'intensité de la lumière

pourrait ainsi devenir très-grande pour une certaine longueur d'onde, sans qu'on pût apprécier un changement calorifique. Mais il faut de nouvelles recherches pour décider si en effet le même mouvement peut être perçu comme lumière et comme chaleur par nos organes.

RECHERCHES SUR LES SOLUTIONS SALINES SATURÉES;

PAR M. J. JEANNEL,

Docteur en Médecine, Professeur de thérapeutique et de matière médicale à l'École de Médecine de Bordeaux, Pharmacien principal de 1re classe des hôpitaux militaires.

Lœvel (1) avait déjà démontré que les dissolutions sursaturées ne renferment pas les sels dans le même état d'hydratation qu'avant la dissolution. Voici de nouvelles preuves en faveur de cette opinion.

PREMIÈRE EXPÉRIENCE. — J'ai fait bouillir dans un ballon de verre 100 grammes d'alun cristallisé avec 50 grammes d'eau distillée. J'ai couvert le goulot du ballon avec un petit entonnoir en verre muni d'un filtre lavé à l'eau distillée, et j'ai enlevé le ballon de dessus le feu.

Le lendemain, la température étant + 23 degrés centigrades, la cristallisation n'a pas eu lieu.

J'ai versé sur le filtre environ 4 grammes de solution ordinaire d'alun.

Dès que les premières gouttes de cette solution filtrée tombent sur la solution sursaturée, plusieurs cristaux blancs opaques se forment à sa surface; ces cristaux, qui grossissent avec une étonnante rapidité, ont la forme d'étoiles composées d'un centre hexaédrique auquel sont accolées

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIX, XXIII, XXXVII et XLIII.

trois pyramides divergentes à quatre faces (*fig.* 1, *Pl. II*).

Le cristal dont je représente ici la forme et le volume s'est formé sous mes yeux en moins d'une minute.

Toute la capacité du ballon est bientôt envahie par des cristaux semblables qui se groupent et s'enchevêtrent; en même temps la température s'élève de + 23 à + 45 degrés centigrades.

Ces cristaux, desséchés à 400 degrés environ, ont perdu 45 pour 100 d'eau, comme l'alun cristallisé ordinaire.

La même expérience, répétée avec les solutions sursaturées de sulfate de soude, de sulfate de zinc et d'acétate neutre de plomb, a donné des résultats analogues, c'est-à-dire la cristallisation presque immédiate de la solution sursaturée par le contact de la solution ordinaire.

Je l'ai variée en disposant les choses de telle sorte, que la douille de l'entonnoir plongeât dans la solution sursaturée; la solution ordinaire filtrée a toujours déterminé la cristallisation, et d'autant plus promptement, que la solution sursaturée était plus concentrée.

50 grammes de solution de sulfate de soude saturée à + 33 degrés centigrades, versés doucement par la douille d'un entonnoir au fond d'un verre à expérience contenant déjà 200 grammes de solution du même sel saturée à froid, ont cristallisé par le refroidissement. La même chose a lieu lorsqu'on conduit la solution sursaturée sous la solution ordinaire, au moyen d'un siphon amorcé d'eau distillée.

Deuxième expérience. — J'ai fait bouillir 100 grammes d'alun cristallisé avec 15 grammes d'eau distillée. La solution est en pleine ébullition à + 108 degrés centigrades. Je la couvre d'une petite cloche de verre, et j'entretiens l'ébullition jusqu'à ce que cette cloche soit brûlante.

En refroidissant, le sel se prend en masse cristalline compacte, translucide, composée d'aigrettes de fines aiguilles nacrées, humectée d'une très-petite quantité d'un

liquide visqueux transparent. La cloche de verre qui couvrait le goulot étant enlevée, un point blanc opaque apparaît presque aussitôt à la surface du sel. Ce point devient le centre d'une modification moléculaire qui se propage à la surface et bientôt dans la profondeur de la masse cristalline; la température s'élève de + 22 à + 50 degrés centigrades dans le ballon dont les parois se tapissent de gouttelettes d'eau condensée. Lorsque la modification est terminée, le sel a perdu l'aspect nacré, il est devenu cristallin.

Troisième expérience. — J'ai fait bouillir dans un petit ballon de verre 100 grammes d'alun cristallisé avec 15 grammes d'eau. J'ai continué l'ébullition jusqu'à ce que le poids total eût perdu 15 grammes. A ce moment j'ai coiffé le goulot d'une capsule de fer-blanc.

J'ai laissé refroidir lentement; à + 45 degrés centigrades, le liquide est devenu grumeleux et semblable à une solution d'amidon, puis il s'est solidifié subitement en masse blanche opaque avec un grand dégagement de calorique.

Le lendemain la masse saline n'a pas changé d'aspect. J'ai enlevé la capsule de fer-blanc. Le sel, qui était très-dur et compacte, a commencé presque aussitôt à se boursoufler sur quelques points de sa surface comme de la chaux qui se délite; ce boursouflement propagé de proche en proche dans toute la masse a fait éclater le ballon, et le thermomètre, qui au moment de l'enlèvement de la capsule marquait + 24 degrés centigrades dans l'intérieur du ballon, est monté rapidement jusqu'à + 50 degrés. Après refroidissement, le sel n'était plus amorphe, il avait l'aspect cristallin.

Ces expériences me semblent démontrer que dans les solutions aqueuses, la chaleur modifie quelques sels en changeant leur état d'hydratation; que dans cet état d'hydratation nouveau les sels sont plus solubles que dans leur état ordinaire; que le retour à l'état d'hydratation ordinaire

est une véritable combinaison chimique, puisqu'il s'accompagne d'un grand dégagement de calorique; enfin, que le changement qui doit se faire dans la constitution chimique de certains sels (alun, sulfate de soude, sulfate de magnésie, sulfate de zinc, sulfate de protoxyde de fer, acétate neutre de plomb, carbonate de soude, tartrate de soude, etc.), pour qu'ils reprennent leur état ordinaire en cristallisant par le refroidissement de leurs solutions saturées chaudes, est empêché par une cause encore inconnue dans les solutions dites *sursaturées*.

Avant d'aborder la recherche de cette cause, il faut d'abord démontrer que la théorie de MM. Gernez et Viollette, qui attribue la cristallisation des solutions sursaturées à des particules salines flottant dans l'atmosphère, n'est point d'accord avec les faits. La cristallisation déterminée par le mélange d'une solution ordinaire suffit pour renverser cette théorie.

Voici d'autres faits qu'elle ne saurait expliquer.

Quatrième expérience. — J'ai introduit dans une petite cornue de verre 100 grammes de tartrate de soude cristallisé avec 20 grammes d'eau; j'ai effilé à la lampe le col de la cornue, puis j'ai chauffé la panse pour dissoudre le sel et porter la solution à l'ébullition; celle-ci durant depuis quelques minutes, j'ai fermé à la lampe le col effilé de la cornue.

Le tartrate de soude n'a pas cristallisé par le refroidissement, il est resté liquide pendant soixante-douze heures malgré de fréquentes agitations; après cet espace de temps, il a tout d'un coup cristallisé en masse.

Cette expérience prouve deux choses : 1° que le tartrate de soude en solution sursaturée peut cristalliser sans l'intervention d'une parcelle de tartrate de soude ordinaire; 2° que la force qui suspend la reconstitution du sel ordinaire dans la solution sursaturée est d'une intensité très-minime, puisque des changements souvent peu appréciables,

soit de température, soit de pression, suffisent pour l'annuler.

Dans l'expérience dont je rends compte ici, la température du laboratoire a varié de + 25 à + 16 degrés centigrades.

CINQUIÈME EXPÉRIENCE. — La solution de sulfate de soude saturée à + 33 degrés centigrades a été puisée au moyen d'un tube de verre et étalée sur une large lame de verre légèrement chauffée. La superficie de la couche de solution était de 30 centimètres carrés. Lorsqu'une légère bordure de sel s'est montrée sur les limites de la couche de solution, la lame de verre a été abandonnée au refroidissement dans une armoire et sur un plan horizontal.

Dans ces conditions, la cristallisation du sulfate de soude ordinaire n'a pas eu lieu par le refroidissement, malgré le contact de l'air libre. Au bout de quatre heures, par suite de l'évaporation de l'eau, il s'est formé des cristaux, mais tout à fait différents des cristaux de sulfate de soude ordinaire à 10 équivalents d'eau. Ils ne sont pas efflorescents, ils ont la forme de dodécaèdres hexagonaux d'une netteté parfaite et plus ou moins réguliers. Les voici tels qu'ils paraissent au microscope (*fig.* 2). Une gouttelette a cristallisé en partie, sous la forme de houppes de fines aiguilles (*fig.* 3).

Si la solution sursaturée étalée en couche mince est touchée par une parcelle de sulfate de soude ordinaire, elle se prend immédiatement en gros prismes aiguillés, striés, très-efflorescents, dont voici l'aspect au microscope (*fig.* 4).

Dans les mêmes conditions, le carbonate de soude offre des phénomènes analogues. Une goutte de solution sursaturée, évaporée lentement à l'air libre à la température de + 23 degrés centigrades sur une lame de verre, donne des dodécaèdres hexagonaux réguliers et des prismes horizontaux non efflorescents, dont voici l'aspect microscopique (*fig.* 5).

Voici la cristallisation de ce même sel (*fig.* 6), lorsque la goutte de solution sursaturée déposée sur une lame de verre a été mise en contact avec une parcelle de carbonate de soude ordinaire.

Les solutions chaudes d'alun ou d'acétate neutre de plomb, contenant de 10 à 20 pour 100 d'eau seulement, offrent des phénomènes du même genre. Le contact de la paroi sur laquelle elles sont étendues en couche mince empêche manifestement la cristallisation ordinaire d'avoir lieu par le refroidissement, malgré le contact de l'air libre.

Enfin, comment admettre qu'il puisse exister dans l'atmosphère, loin des laboratoires, du sulfate ferreux, de l'acétate de plomb, de l'alun, du sulfate de zinc, etc.? Des solutions sursaturées contenues dans des ballons à goulot couvert cristallisent très-peu de temps après qu'on les a découverts dans des armoires où il est absurde de supposer que puissent voltiger des particules de ces différents sels; ces particules seraient décomposées par l'oxygène, ou l'ammoniaque, ou l'acide sulfhydrique de l'atmosphère.

Les dimensions des orifices, c'est-à-dire le renouvellement plus ou moins facile de l'air dans les vases, joue certainement un rôle capital dans les phénomènes de cristallisation des solutions sursaturées. Voici les expériences qui le prouvent.

Sixième expérience. — Solution sursaturée d'alun :

Alun........................	100 grammes,
Eau distillée.................	50 »

dans un ballon de verre non couvert, capacité 350 centimètres cubes :

Hauteur du goulot.................	$0^m,10$
Diamètre minimum du goulot.......	$0^m,013$

Pas de cristallisation par le refroidissement; la cristallisation s'est faite au bout de quarante-huit heures.

Septième expérience. — La même solution étant ré-

chauffée à l'ébullition, le goulot du ballon reçoit un petit entonnoir dont la douille, qui reste libre et ouverte, offre un diamètre de $0^m,005$. Dans ces conditions, la cristallisation n'a pas eu lieu au bout de quinze jours.

HUITIÈME EXPÉRIENCE. — Solution sursaturée d'acétate neutre de plomb :

Acétate neutre de plomb.......	100 grammes,
Eau distillée.................	50 »

dans un ballon de verre non couvert, capacité 400 centimètres cubes :

Hauteur du goulot................	$0^m,12$
Diamètre minimum du goulot.......	$0^m,026$

Un entonnoir dont la douille a $0^m,020$ de diamètre étant posé sur le goulot pendant l'ébullition, la cristallisation n'a pas lieu par le refroidissement dans le laboratoire.

Au bout de quarante-huit heures, je transporte le ballon muni de l'entonnoir dans une chambre inhabitée, au milieu d'un jardin, à 50 mètres du laboratoire; je le dépose dans une armoire et j'enlève l'entonnoir avec précaution. Deux heures après, la solution a cristallisé. Il a suffi d'une augmentation de $0^m,006$ dans le diamètre de l'orifice pour déterminer la cristallisation.

NEUVIÈME EXPÉRIENCE. — Une solution de sulfate de soude contenue dans un ballon de verre dont le goulot a $0^m,025$ de diamètre cristallise en refroidissant; mais si la moitié de l'orifice est abritée par un morceau de carte, la cristallisation est considérablement retardée, le retard peut dépasser quarante-huit heures.

Si l'orifice est couvert aux trois quarts par la carte, la solution reste liquide, à moins qu'un insecte ne tombe sur elle.

Voici le raisonnement qu'autorisent ces expériences n°s 6, 7, 8 et 9. Si la cristallisation dépendait de particules salines semblables au sel en dissolution et qui seraient dé-

posées par l'atmosphère, le délai moyen de la cristallisation devrait être en raison de la diminution des orifices: il n'en est point ainsi : l'empêchement que les diamètres étroits des goulots apportent à la cristallisation est absolu, ou du moins il est hors de toute proportion avec les différences des diamètres.

Les parois solides avec lesquelles les solutions salines sursaturées sont en contact s'opposent plus ou moins à leur cristallisation; elles l'empêchent absolument lorsque leur masse prédomine sur celle du liquide salin; elles exercent sur le sel modifié par la chaleur qui est en dissolution une attraction particulière qui est très-faible sans doute, mais qui suffit pour retarder ou empêcher la cristallisation ordinaire. Cette théorie me semble vérifiée par les faits suivants :

1° La solution de sulfate de soude, saturée à + 33 degrés centigrades et puisée à cette température au moyen d'un tube ou d'une baguette de verre, peut être déposée en gouttelettes sur une surface vitreuse ou métallique, ou sur une carte; elle s'y refroidit sans cristalliser. Elle y prend selon les circonstances deux formes cristallines différentes :

A. Si la lame de verre sur laquelle la gouttelette est déposée est chauffée doucement, ou bien si elle est exposée aux rayons solaires, de manière à accélérer l'évaporation de l'eau, le sel ne tarde pas à se déposer en houppes composées d'aiguilles excessivement fines qui n'ont aucun rapport avec les grosses aiguilles prismatiques du sulfate de soude ordinaire.

Il est très-facile de suivre au microscope la marche de cette cristallisation en houppes de fines aiguilles, et si pendant qu'elle se fait on porte une parcelle de sulfate de soude ordinaire au contact du liquide restant, celui-ci se prend subitement en masse composée de grosses aiguilles prismatiques. (Voyez *fig.* 3 et 4.)

Les gros prismes de sulfate de soude ordinaire s'effleu-

rissent très-rapidement. Les houppes d'aiguilles ne s'effleurissent pas et gardent leur translucidité après leur dessiccation complète à l'air libre et leur exposition au soleil.

B. Si la solution sursaturée occupe une surface étendue et si l'évaporation est plus lente, alors le sulfate de soude prend la forme de dodécaèdres non efflorescents. (Voyez *fig.* 2.)

Les phénomènes dont je viens de donner la description se reproduisent sur les lames de fer, d'étain, de laiton, de cuivre ou sur le carton, etc.

La solution de sulfate de soude saturée à + 33 degrés centigrades et puisée à cette température au moyen d'un tube de verre, étant déposée goutte à goutte dans un entonnoir en verre, est retenue en certaine quantité par adhérence capillaire dans la douille de cet entonnoir. Lorsque le diamètre intérieur de la douille est de $0^m,004$ ou $0^m,005$, la solution retenue par la capillarité forme une colonne liquide de $0^m,004$ de hauteur environ terminée en bas par une surface hémisphérique. Dans ces conditions, la solution se refroidit sans cristalliser, bien qu'elle soit en contact avec l'air sur une assez grande surface en bas et en haut, et elle se dessèche en abandonnant des dodécaèdres non efflorescents. Ces expériences ont été faites au mois d'août par une température moyenne de + 21 degrés centigrades.

2° La solution d'alun contenant parties égales de sel et d'eau offre des phénomènes du même ordre, lorsqu'on la puise bouillante au moyen d'un petit tube et qu'on la dépose en gouttelettes sur une lame de verre. Seulement les gouttelettes ont une grande tendance à donner des cristaux d'alun ordinaire; ce sont les plus petites qui se dessèchent en abandonnant un sel translucide en fines aiguilles ou amorphe.

Lorsqu'on plonge un petit tube de verre de $0^m,0025$ de diamètre intérieur dans une solution bouillante d'alun (20 d'eau pour 100 d'alun), une colonne de liquide s'introduit dans le tube et s'y maintient par la capillarité, en même

temps la surface extérieure du tube est mouillée par ce même liquide surchargé de sel. Dans ces conditions, le tube peut rester suspendu dans l'atmosphère à + 22 degrés centigrades; le liquide qui en humecte la surface et qui en remplit la capacité ne dépose pas de cristaux en refroidissant, il se fige; l'alun ordinaire ne se reconstitue pas. On peut le garder dans cet état pendant plusieurs jours. La surface extérieure se dessèche et reste comme vernie. Mais si l'on met une parcelle d'alun ordinaire en contact avec l'orifice du tube où se trouve la petite colonne intérieure d'alun modifié, aussitôt le point touché devient opaque, et l'on voit un cristal opaque en fer de lance qui s'avance à vue d'œil dans le tube et qui gagne bientôt la totalité de la colonne saline qu'il contient.

Rien de pareil ne peut être obtenu au moyen des tubes d'un plus grand diamètre.

Conclusions.

1° Le contact d'une solution ordinaire saturée froide d'un sel détermine la cristallisation de la solution sursaturée de ce même sel.

2° La solution sursaturée d'alun, évaporée jusqu'à ce qu'elle ne contienne plus qu'une quantité d'eau de cristallisation égale à celle de l'alun ordinaire et refroidie à l'abri de l'air libre, laisse déposer un sel modifié qui se reconstitue à l'état d'alun ordinaire par le contact de l'air libre avec un dégagement de calorique et une augmentation de volume considérables.

3° La cristallisation des solutions sursaturées n'est pas causée par le contact de particules salines flottant dans l'atmosphère. La présence dans l'atmosphère des particules de la plupart des sels susceptibles de former des solutions sursaturées n'est pas admissible en raison de l'oxygène, de l'ammoniaque, de l'acide sulfhydrique, etc., qui existent dans l'air.

4° Les dimensions des orifices des vases jouent un rôle capital dans les phénomènes de permanence ou de cristallisation des solutions sursaturées. Si la cristallisation de ces solutions dépendait de particules salines semblables au sel en dissolution et qui seraient déposées par l'atmosphère, le délai moyen de la cristallisation devrait être en raison de la diminution du diamètre des orifices, tandis que le diamètre étroit des orifices des vases apporte à la cristallisation un empêchement absolu, ou du moins hors de toute proportion avec les différences des diamètres.

5° La solution sursaturée de tartrate de soude cristallise dans une cornue privée d'air et fermée à la lampe.

6° Les parois solides avec lesquelles les solutions salines sursaturées sont en contact dans les vases s'opposent plus ou moins à leur cristallisation. Lorsque la surface des parois prédomine sur la masse du liquide salin, la cristallisation est empêchée absolument. Les parois exercent donc sur le sel modifié par la chaleur qui est en dissolution une attraction particulière qui retarde ou empêche la reconstitution et la cristallisation du sel ordinaire.

7° La solution de sulfate de soude saturée à + 33 degrés centigrades peut être déposée en gouttelettes au moyen d'un tube ou d'une baguette de verre sur une lame de verre ou de métal ou sur une carte; elle s'y refroidit sans cristalliser. Si elle est évaporée à une douce chaleur ou au soleil, elle dépose un sel en houppes de fines aiguilles non efflorescentes; si elle est évaporée lentement à + 20 degrés centigrades, elle dépose des dodécaèdres non efflorescents.

8° La solution de sulfate de soude saturée à + 33 degrés centigrades peut être refroidie et conservée fort longtemps en contact avec l'atmosphère à l'extrémité d'un tube de verre de $0^m,003$ à $0^m,004$ de diamètre; elle ne cristallise pas en grosses aiguilles prismatiques efflorescentes, mais en se desséchant elle donne des dodécaèdres non efflorescents.

9° La solution sursaturée d'alun se fige et se dessèche à l'air libre sans cristalliser lorsqu'elle est étendue en couche mince sur une lame de verre légèrement chauffée.

DE LA DEXTRINE;

PAR M. MUSCULUS.

Il règne au sujet de la dextrine une singulière confusion. M. Mülder l'a déjà signalée en faisant voir que plusieurs produits auxquels on donne le nom de *dextrine* se comportent différemment avec certains réactifs.

Généralement, les Traités de Chimie, en parlant des propriétés de ce corps, disent qu'il ne se colore pas avec la teinture d'iode; puis ils indiquent des procédés de fabrication qui donnent des produits se colorant fortement avec l'iode en rouge violet. C'est en prenant leur définition à la lettre que j'ai trouvé il y a cinq ans : 1° que la matière amylacée, sous l'influence de la diastase et des acides minéraux étendus, se dédouble en glucose et dextrine et ne se convertit pas d'abord en dextrine puis en glucose, comme on l'avait cru jusqu'alors; 2° que ce dédoublement a lieu dans le rapport de 1 partie de glucose pour 2 parties de dextrine; 3° que la diastase n'a pas d'action sur la dextrine.

Ces résultats étant en opposition avec les théories professées par M. Payen, ce savant a cherché à les combattre (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 30 décembre 1861, et *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IV, 1865) et est arrivé à la conviction, grâce à la confusion dont je viens de parler, que mes conclusions étaient inadmissibles. Dans ces deux Mémoires, il n'est tenu nul compte de la coloration avec l'iode. La gommeline du commerce, qui se colore fortement avec ce réactif, est appelée

dextrine aussi bien que la substance que l'on trouve dans une infusion de malt après la fermentation, et qui ne se colore pas du tout.

Il importe donc, pour faire cesser ces contradictions, de bien définir le corps qui provient du dédoublement de l'amidon et que j'ai appelé dextrine, puis de faire ressortir les différences qui existent entre elle et les produits du commerce, auxquels on donne à tort le même nom et qui ne sont, en réalité, que des mélanges de glucose, de matière amylacée et de véritable dextrine.

Pour préparer la dextrine, on fait bouillir de la fécule avec de l'acide sulfurique dilué jusqu'à ce que le mélange ne prenne plus aucune coloration bleue ou rouge avec la teinture d'iode; on y introduit alors de la levûre de bière bien lavée après avoir saturé l'acide, et, quand la fermentation a complétement cessé, on filtre et on évapore. Le résidu est traité à plusieurs reprises par l'alcool absolu bouillant, puis renfermé dans un flacon bien bouché.

La dextrine ainsi préparée présente l'aspect d'une matière gommeuse, attirant fortement l'humidité de l'air et très-soluble dans l'eau; l'alcool la précipite de cette solution, mais en dissout une certaine quantité; elle ne forme pas de précipité avec le sous-acétate de plomb, elle ne produit aucune combinaison colorée avec l'iode; sa solution aqueuse prend avec ce réactif la même teinte que l'eau distillée.

En dissolution dans l'eau, elle dévie fortement à droite le plan de la lumière polarisée. Son pouvoir rotatoire est à peu près le triple de celui de la glucose. Cela explique pourquoi la matière sucrée du malt, dont on a fait à tort une espèce particulière de sucre sous le nom de maltose, a un pouvoir rotatoire à droite qui est à celui de la glucose comme 3 est à 2, cette maltose n'étant qu'un mélange de glucose et de dextrine. La dextrine ne réduit pas le tartrate cupro-potassique.

Quand on la fait bouillir avec de l'eau acidulée d'acide sulfurique, elle se transforme en glucose, mais très-lentement.

En opérant en vase clos à la température de 108 degrés, température que l'on obtient facilement dans un bain fait avec une solution saturée et bouillante de chlorure de sodium, l'opération marche plus vite; mais, même dans ce cas, on est obligé de chauffer pendant quatre heures pour avoir une transformation complète. Il résulte de cette propriété que, dans la saccharification de la fécule par l'acide sulfurique, si on ne la fait pas chauffer assez longtemps, on trouve moins de glucose qu'elle ne peut en donner, et, partant, on évalue trop haut la proportion produite par la diastase.

D'après M. Payen (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 30 décembre 1861), il suffit d'une ébullition à l'air libre prolongée pendant trois heures et demie à cinq heures avec $\frac{3}{100}$ d'acide sulfurique pour avoir une saccharification complète. La preuve que l'on n'obtient pas de cette façon toute la glucose que la fécule peut donner est fournie par M. Payen lui-même : le produit qu'il a obtenu par ce procédé contenait 83,6 pour 100 de glucose, tandis qu'en remplaçant l'acide sulfurique par l'acide chlorhydrique la proportion de sucre s'est élevée à 85,5.

La diastase n'a aucune action sur la dextrine. Cela résulte déjà du fait suivant qui se trouve relaté dans mon premier Mémoire et que je vais rappeler ici : Quand on met de la fécule en contact avec de la diastase, à une température convenable, il se forme des quantités de glucose de plus en plus grandes jusqu'à ce que la liqueur, essayée avec l'iode, ne se colore plus ni en bleu ni en rouge. A partir de ce moment, la saccharification cesse, quoiqu'il ne se soit produit que le tiers de la glucose que la fécule ajoutée peut fournir; mais elle recommence dès que l'on remet de nouveau de la fécule. L'expérience réussit très-bien si l'on met

la fécule gramme par gramme dans environ 100 centimètres cubes de solution de diastase obtenue en épuisant par de l'eau tiède une trentaine de grammes de malt en poudre.

D'après cela, il est clair que la diastase n'agit que sur le corps qui a la propriété de former une combinaison bleue ou rouge avec l'iode, mais point sur la véritable dextrine. Cette expérience montre aussi que si l'on ne tient pas compte de la coloration avec la teinture d'iode, en arrêtant l'opération pendant que cette coloration se produit encore, on n'obtient pas toute la glucose que la diastase peut fournir.

En rapprochant cette cause d'erreur de celle que j'ai signalée en parlant de l'action de l'acide sulfurique, on comprendra facilement pourquoi M. Payen a obtenu avec la diastase depuis 17 jusqu'à 52 pour 100 de la glucose qu'une même quantité de fécule peut donner.

M. Payen pense que c'est la présence de la glucose qui empêche l'action de la diastase sur la dextrine.

Pour répondre à cette objection, j'ai mis de la dextrine pure avec une solution de diastase préparée comme il vient d'être dit. Cette solution contenait moins de $0^{gr},5$ de glucose pour 100 centimètres cubes, par conséquent une quantité très-faible; malgré cela il ne s'est point produit de nouvelle glucose. J'ai voulu aller plus loin et opérer avec de la diastase pure. En conséquence, j'en ai préparé par le procédé de M. Payen, et je l'ai mise à digérer avec la dextrine : le résultat a été le même. Il est vrai que cette diastase n'avait plus guère d'action, même sur la fécule; l'alcool que l'on emploie pour l'isoler paraît avoir la propriété de la coaguler comme si c'était de l'albumine. Quoi qu'il en soit, le magma que j'ai obtenu était insoluble dans l'eau et à peu près inerte. Il est probable que le procédé de préparation décrit dans les Traités de Chimie n'est pas le même que celui employé par MM. Payen et Persoz;

puisque ces chimistes ont pu saccharifier avec une partie de ce corps jusqu'à 2000 parties d'amidon.

En faisant fermenter un mélange de glucose et de dextrine avec de la levûre de bière bien lavée, la dextrine n'est pas attaquée, au moins dans les huit premiers jours; on la retrouve intacte dans la liqueur; mais si l'on y ajoute une infusion de malt, une partie de la dextrine fermente également. M. Payen croit que c'est la diastase qui agit dans ce cas. Il n'en est rien cependant, car on obtient le même effet avec une infusion préalablement bouillie et où, par conséquent, la diastase a été coagulée, et même avec une décoction d'orge non germé dans laquelle il n'y a pas de diastase du tout.

Examinons maintenant les différents produits du commerce, également désignés sous le nom de dextrine.

En traitant la fécule par la diastase et en arrêtant l'opération au moment où la dissolution paraît être complète, mais où la liqueur prend encore avec l'iode une teinte intense d'un rouge violet, on obtient un mélange de glucose, de dextrine et de matière amylacée non encore décomposée.

En effet, le produit réduit la liqueur cupro-potassique, indépendamment de la réduction produite par la solution de diastase elle-même, ce qui prouve la présence de la glucose.

Une solution concentrée, traitée par l'alcool absolu jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité sensible, abandonne à ce véhicule de la glucose mêlée d'un corps très-hygrométrique, sans action sur la liqueur bleue, ne se colorant pas avec l'iode, ne donnant pas de glucose avec la diastase, et susceptible de se transformer en sucre par une ébullition prolongée avec l'acide sulfurique dilué. Ce corps est évidemment de la dextrine.

Enfin la coloration avec l'iode dénote la présence de la matière amylacée. Comme cette coloration est violette,

c'est-à-dire un mélange de bleu et de rouge, cela indique que la matière amylacée y existe sous deux états différents. En effet, si l'on continue l'action de la diastase, la réaction bleue disparaît, et la matière ne se colore plus qu'en rouge pur. Puis le corps qui prend cette teinte disparaît à son tour en produisant du sucre. De sorte que l'on peut admettre que la fécule, sous l'influence de la diastase, se désagrége d'abord, devient soluble dans l'eau, puis se transforme en une substance isomérique dont l'iodure est rouge au lieu d'être bleu, et que c'est cette substance qui se dédouble finalement en glucose et dextrine.

La soi-disant dextrine que l'on obtient en dissolvant de la fécule dans l'eau acidulée d'acide sulfurique et bouillante est encore un mélange exactement semblable au précédent.

Il en est de même de la gommeline, qui se prépare par la torréfaction de la fécule à laquelle on a ajouté une petite quantité d'eau acidulée d'acide chlorhydrique ou azotique.

C'est cette gommeline que M. Payen considère comme de la dextrine pure. Cela explique suffisamment pourquoi mes expériences lui paraissent singulières et inadmissibles.

M. Mülder établit des distinctions entre le produit obtenu avec l'acide sulfurique, celui préparé par la torréfaction, et celui tiré du malt. Aucune de ces trois substances n'est de la dextrine pure : les deux premières en diffèrent, parce qu'elles renferment encore de la matière amylacée; elles se colorent en rouge violet avec l'iode; et la troisième, en ce qu'elle précipite avec le sous-acétate de plomb, ce qui indique la présence d'une matière étrangère provenant de l'orge, de la gomme peut-être. L'action réductrice qu'elles exercent sur le tartrate cupro-potassique doit être attribuée à une certaine quantité de glucose qu'elles retiennent encore malgré les lavages à l'alcool. J'ai maintes fois observé qu'en opérant ainsi le produit que l'on obtient conserve toujours un goût sucré très-prononcé et fermente

avec la levûre de bière lavée. Le procédé que j'ai employé, qui est celui de M. Payen, donne les meilleurs résultats, et cependant on n'obtient jamais un corps chimiquement pur; il reste légèrement sucré, aigre au goût, et réduit un peu la liqueur bleue.

M. Mülder relate dans son ouvrage un fait qui, au premier abord, paraît contredire les résultats que j'ai obtenus. Il y est dit qu'en chauffant de l'empois entie 160 et 180 degrés, la matière amylacée se transforme très-rapidement d'abord en dextrine, puis en glucose.

En supposant qu'on puisse obtenir de cette façon une saccharification complète, rien ne prouve qu'il n'y a pas eu d'abord dédoublement de la matière amylacée, puis hydratation de la dextrine elle-même, comme dans le cas où l'on fait agir l'acide sulfurique. Mais les choses ne se passent pas précisément ainsi.

J'ai mis $0^{gr},3$ de fécule avec 3 centimètres cubes d'eau dans un tube de verre épais, que j'ai ensuite fermé à la lampe. Ce tube a été placé dans un bain d'huile et chauffé pendant une heure à une température comprise entre 160 et 180 degrés. Au bout de ce temps, il a été brisé : le liquide qu'il renfermait était coloré en brun et répandait une forte odeur de caramel; il ne se colorait plus avec l'iode ni en bleu ni en rouge, mais il précipitait abondamment avec l'alcool. J'en ai conclu qu'il s'était effectivement produit de la glucose, mais qu'elle s'était décomposée au fur et à mesure de sa formation, car on sait que ce corps ne résiste pas à une température de 140 degrés, que la matière amylacée avait disparu, et que la liqueur renfermait de la dextrine. Pour connaître la proportion de cette dernière, le mélange a été étendu d'eau et essayé avec la liqueur bleue, puis additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique et soumis à une température de 108 degrés pendant quatre heures. Après ce temps, il a été essayé de nouveau : la différence entre les deux titres représenta la quantité de glucose formée aux

dépens de la dextrine. Cette quantité a été de $0^{gr},18$, c'est-à-dire exactement les deux tiers de la glucose que $0^{gr},3$ de fécule peuvent donner.

L'expérience a été répétée dans les mêmes conditions, mais en laissant le tube dans l'huile pendant le double de temps, c'est-à-dire pendant deux heures. Le liquide avait une couleur plus foncée, mais la quantité de dextrine était la même.

Il résulte de là que la dextrine n'est pas saccharifiée dans cette circonstance, que la glucose qui se forme ne peut provenir que de la matière amylacée, et que celle-ci est décomposée par l'eau seule à 170 degrés comme elle l'est par la diastase à 70 degrés en glucose et dextrine dans le rapport de 1 partie de la première pour 2 de la seconde.

RECHERCHES SUR L'ORCINE;

PAR M. VICTOR DE LUYNES (1).

L'orcine a été découverte en 1829 par Robiquet, qui a fait connaître en même temps quelques-unes de ses propriétés. Elle a été ensuite l'objet de travaux remarquables dus à MM. Dumas, Schunck, Stenhouse, Liebig, Will, Gerhardt, Laurent, Strecker, Berthelot, Hesse, etc.

Si l'histoire de l'orcine présente encore quelques lacunes, cela doit être attribué surtout à la rareté et au prix élevé de cette substance, comme le déclarent, du reste, quelques-uns des auteurs que je viens de citer.

J'ai donc dû me préoccuper tout d'abord de la préparation de l'orcine. J'ai décrit dans un précédent Mémoire (2)

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LVII, p. 161 (1863); t. LX, p. 920, 1033 (1865). — *Bulletin de la Société d'Encouragement*, t. X, p. 270 (1863).

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. II, p. 904 (1864).

une méthode qui permet d'obtenir l'orcine en abondance et à peu de frais. Je ne parlerai ici que des moyens qu'il faut employer pour l'avoir tout à fait pure.

Plusieurs procédés ont été proposés pour purifier l'orcine; ils consistent à la traiter par le noir animal, et à la faire cristalliser plusieurs fois dans l'alcool et dans l'éther; ou bien à faire bouillir sa solution aqueuse avec de l'alumine gélatineuse ou du peroxyde de fer hydraté qui s'emparent de la matière colorante. Enfin on a conseillé de la soumettre à la distillation. C'est cette dernière méthode qu'il faut employer lorsqu'on veut avoir un produit pur. Cependant, comme dans ce cas il est indispensable d'observer certaines précautions pour arriver à un bon résultat, je décrirai avec quelques détails la manière dont l'opération doit être conduite.

L'orcine brute est d'abord dissoute dans l'eau, bouillie pendant quelque temps avec le noir animal, et soumise à une seconde cristallisation. Elle est alors légèrement colorée en rouge jaunâtre et convient parfaitement sous cet état à la plupart des opérations chimiques. Stenhouse a d'ailleurs constaté que la faible quantité de matière colorante qu'elle retient n'influe pas d'une manière sensible sur sa composition élémentaire. L'orcine hydratée ainsi obtenue est fondue à feu nu dans une capsule de porcelaine, de manière à chasser son eau de cristallisation. Lorsqu'elle est refroidie et solidifiée, on en introduit une petite quantité, 20 ou 30 grammes au plus, dans une cornue en verre tubulée d'un $\frac{1}{2}$ litre environ, communiquant avec un ballon tubulé à long et large col. La tubulure de la cornue laisse passer un tube de verre dont l'extrémité vient s'ouvrir tout près de la surface de l'orcine lorsqu'elle est fondue, et par lequel on fait arriver un courant d'acide carbonique. On chauffe la cornue, soit à feu nu, soit au bain de sable, de manière seulement à vaporiser l'orcine. La température à laquelle l'orcine se réduit en va-

peur est d'ailleurs très-voisine de son point de fusion. En faisant passer dans la cornue un courant lent d'acide carbonique (1), l'orcine se sublime et vient se condenser dans la voûte de la cornue et dans le col du ballon. Le succès de l'opération dépend de la température à laquelle l'orcine est soumise. Une température trop élevée la décompose, en effet, en produits empyreumatiques jaunâtres qui se subliment en même temps que l'orcine.

Ainsi préparée, l'orcine est anhydre, et se présente sous la forme d'aiguilles d'un blanc éclatant, qui ont quelquefois plus de 2 centimètres de long. Elle se conserve indéfiniment incolore, pourvu qu'elle soit à l'abri des vapeurs acides ou alcalines. En la dissolvant dans l'eau et en la faisant cristalliser, on obtient de l'orcine hydratée également incolore.

Enfin, j'ajouterai que lorsqu'on veut préparer rapidement une grande quantité d'orcine blanche, et qu'on ne tient pas à ce qu'elle soit sublimée en aiguilles, le meilleur moyen à employer consiste à distiller l'orcine dans un appareil distillatoire ordinaire, dont on met le ballon récipient en communication avec une machine pneumatique. On chauffe l'orcine à feu nu ; lorsqu'elle est fondue, on fait le vide à 2 ou 3 centimètres. La distillation se fait rapidement. L'orcine se condense dans le récipient et dans le col sous la forme d'une masse cristalline tout à fait incolore. Il est nécessaire d'employer de l'orcine qui a subi une seconde cristallisation dans l'eau. Si l'on se servait d'orcine brute, l'érythrite qui reste mélangée aux cristaux d'orcine distillerait en même temps.

On connaît la plupart des propriétés physiques de l'orcine. J'ai observé que cette substance, lorsqu'elle a été chauffée pendant quelque temps à une température voisine de son point d'ébullition, reste pendant très-long-

(1) A la rigueur, le courant gazeux peut être supprimé.

temps visqueuse avant de se solidifier; cet état visqueux peut se maintenir pendant plusieurs heures, même à la température de 20 degrés; on peut agiter la masse avec une baguette en verre sans déterminer tout de suite le changement d'état; mais il arrive un moment où elle se solidifie brusquement en même temps que la température s'élève.

C'est sur l'invitation bienveillante de M. Dumas, que j'ai déterminé la densité de vapeur de l'orcine, en me servant des appareils que MM. Henri Sainte-Claire Deville et Troost ont mis si obligeamment à ma disposition. Voici les données d'une expérience :

Température de l'air	7°,8
Température de la vapeur...	350°
Excès du poids du ballon....	$0^{gr},276$
Volume du ballon à 0°......	$239^{cc},730$
Baromètre................	764,9
Air restant...............	0
Densité trouvée...........	4,20
Densité calculée...........	4,28

Ce nombre correspond à la formule

$$C^{14}H^{8}O^{4} = 4 \text{ vol. de vapeur.}$$

Plusieurs hypothèses ont été faites sur la nature chimique de l'orcine. La plupart des chimistes la considèrent comme une substance neutre ou comme un glucoside. Laurent et Gerhardt font remarquer (1) que par sa formule $C^{14}H^{8}O^{4}$ elle pourrait être une isomère de la saligénine, et se rattacherait peut-être par quelques métamorphoses à la série salicylique. M. Rosing fait observer (2) que l'orcine se rapproche beaucoup de l'acide pyrogallique, tant par les réactions qu'elle est susceptible de produire, que

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIV, p. 317 (1848).
(2) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XLIV, p. 1149 (1857).

par son mode de génération. Suivant M. Berthelot (1), l'orcine semble devoir être classée, soit parmi les alcools diatomiques, soit plutôt dans un groupe particulier de corps qu'il désigne sous le nom générique de *phenols*, dont ferait également partie l'acide pyrogallique, et dont l'acide phénique serait le terme caractéristique.

Les essais que j'ai faits pour rattacher l'orcine à la série salicylique ne m'ont donné aucun résultat satisfaisant. En effet, l'orcine a été chauffée successivement avec les mélanges oxydants suivants : acide sulfurique et bichromate de potasse, acide sulfurique et bioxyde de manganèse, bioxyde de plomb, eau oxygénée, acide azotique étendu, etc. Dans ces différents cas, l'orcine se transforme en matières résineuses incristallisables, ne possédant aucune propriété remarquable.

Projetée sur de la potasse fondue, l'orcine se dissout sans s'altérer. La masse refroidie reprise par l'eau, saturée par l'acide chlorhydrique et évaporée jusqu'à siccité, cède à l'éther l'orcine inaltérée.

On sait qu'en faisant passer du chlore dans une solution concentrée et chaude de saligénine, il se forme de l'acide trichlorophénique. En traitant par un courant de chlore une solution concentrée d'orcine à la température de 60 degrés environ, le chlore est absorbé, la liqueur rougit un peu, et il se dépose une masse résineuse qui augmente à mesure que l'action du chlore se prolonge. La liqueur surnageante laisse par le refroidissement déposer quelques rares cristaux jaunâtres. Le dépôt résineux, lavé à l'eau froide et repris par l'eau bouillante, donne une solution qui, en se refroidissant, produit un dépôt abondant de petits cristaux jaunâtres, un peu durs et difficiles à décolorer. Par la dessiccation, ces cristaux perdent leur translucidité. Ils présentent les propriétés de l'orcine trichlorée, mais

(1) *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. I, p. 471 (1860).

ils sont mélangés d'une petite quantité de matière rouge-jaunâtre dont il est difficile de les purifier.

L'orcine ne présente aucune des réactions caractéristiques des alcools.

La solution concentrée au contact du noir de platine et de l'air ne produit aucun phénomène d'oxydation.

Traitée par les différents iodures de phosphore, l'orcine foudue laisse dégager du gaz acide iodhydrique, et il se forme une résine soluble dans les alcalis, et qui est précipitée de cette dissolution par les acides.

L'acide iodhydrique concentré n'exerce aucune action sur l'orcine.

Les différents agents que produisent le dédoublement des glucosides ne lui font subir aucune transformation.

En présence de ces résultats négatifs, j'ai soumis l'orcine à divers essais qui jetteront peut-être quelque jour sur sa véritable nature.

Si l'orcine est neutre aux réactifs colorés, il faut néanmoins reconnaître que dans certains cas elle paraît se comporter comme un acide.

En effet, lorsqu'on projette du carbonate de potasse ou de soude desséché sur de l'orcine fondue, il se produit une vive effervescence, et il se dégage de l'acide carbonique.

Lorsqu'on verse une solution aqueuse d'orcine dans une solution de silicate de potasse, la silice est précipitée. On peut répéter cette expérience d'une manière plus curieuse, en plaçant un cristal d'orcine dans une solution bouillante de silicate de potasse : l'orcine paraît ne pas se dissoudre; mais si l'on examine ensuite le cristal, on voit que l'orcine a disparu, et qu'elle est remplacée par de la silice gélatineuse.

Action des bases sur l'orcine. — La solution aqueuse d'orcine dissout la chaux en quantité notable. La liqueur se trouble par la chaleur en donnant naissance à un précipité qui se redissout par le refroidissement. Ce précipité se forme également par l'addition de l'alcool absolu.

J'ai cherché à déterminer la solubilité de la chaux dans des dissolutions aqueuses d'orcine. Comme ces solutions se colorent assez fortement au contact de l'air, la détermination de la chaux par les liqueurs titrées présente toujours quelque incertitude; je ne regarde donc pas les nombres suivants comme étant d'une exactitude absolue, je les indique seulement pour donner une idée de la solubilité non encore étudiée de la chaux dans des dissolutions d'orcine.

POIDS D'ORCINE HYDRATÉE contenue dans 100 cc. de la dissolution.	CHAUX CONTENUE dans 100 centimètres cubes de la dissolution.	RAPPORT entre la chaux et l'orcine hydratée.
1,25	0,560	30,94
2,50	1,008	28,73
3,75	1,512	28,73
5,00	1,960	28,16
6,25	2,464	28,27
7,50	2,912	27,97
8,75	3,360	27,74
10,00	3,808	27,57

J'ai essayé d'isoler des combinaisons d'orcine avec la chaux ou la baryte en précipitant par l'alcool des dissolutions aqueuses de ces bases dans l'orcine. On obtient aussi des précipités qui se colorent rapidement à l'air et qui renferment de l'orcine et de la base employée. Mais je n'ai pas réussi à préparer des combinaisons bien pures, et ayant une composition constante; elles renferment toujours un excès de base. Néanmoins, les résultats fournis par l'analyse se rapprochent beaucoup de ceux que donneraient des combinaisons de base et d'orcine à équivalents égaux (1);

(1) La combinaison avec la baryte m'a donné 37,2 pour 100 de baryte. La formule exige 36,2.

mais l'extrême altérabilité de ces matières à l'air m'a empêché d'en continuer l'étude.

Cette tendance acide de l'orcine est conforme aux faits antérieurement connus; on sait que l'orcine forme avec l'oxyde de plomb une combinaison définie, découverte et analysée par M. Dumas.

L'orcine précipite les solutions de certaines bases organiques. Si l'on verse une solution aqueuse et concentrée d'orcine dans une solution concentrée et légèrement acide de sulfate de quinine, la liqueur se trouble, et l'on voit se rassembler au fond du vase un liquide huileux qu'on lave avec un peu d'eau. Cette matière devient solide par son exposition à l'air sec. Elle renferme de l'orcine et de la quinine.

Le sulfate de cinchonine agit de la même manière.

L'orcine a pour l'ammoniaque une affinité remarquable qu'on peut mettre en évidence de la manière suivante.

On place dans la partie supérieure d'une cloche courbe pleine d'ammoniaque un fragment d'orcine fondue et déshydratée. En la chauffant, cette substance fond d'abord et entre ensuite en ébullition; on remarque alors que le gaz ammoniac est absorbé en abondance et avec une grande rapidité. On constate le même fait en faisant traverser de l'orcine maintenue fondue dans une cornue en verre par un courant d'ammoniaque. Cette affinité de l'orcine pour l'ammoniaque étant établie, j'ai cherché si ces deux corps étaient susceptibles de se combiner en proportions définies. Dans ce but, j'ai dissous à froid de l'orcine hydratée dans de l'éther ordinaire, et j'ai soumis la liqueur à un courant ammoniaçal; j'ai abandonné dans un flacon bouché la solution à elle-même; le lendemain les parois du flacon étaient recouvertes de cristaux octaédriques assez volumineux. Ces cristaux s'obtiennent également avec l'orcine et l'éther anhydres.

Le meilleur moyen de les préparer est de dissoudre de

25 à 35 grammes d'orcine dans 100 grammes d'éther, et de sursaturer la liqueur par l'ammoniaque. On place le tout dans un endroit frais; les cristaux se produisent du jour au lendemain. On peut se servir d'orcine anhydre ou hydratée. Les proportions que j'indique doivent être d'ailleurs un peu modifiées suivant la température extérieure. Si la solution est trop riche en orcine, les cristaux se forment immédiatement et obstruent le tube qui amène le gaz; si la solution éthérée d'orcine est trop étendue, la combinaison reste en dissolution dans l'éther. Il arrive quelquefois que les cristaux ne se forment qu'au bout de plusieurs jours; ils sont alors rares, mais très-volumineux; leur forme est toujours d'une extrême netteté.

Lorsque les cristaux se sont formés, on décante la liqueur surnageante, on les lave avec un peu d'éther anhydre, et on les fait tomber dans une capsule de porcelaine en les maintenant toujours couverts d'éther. On décante de nouveau ce liquide, et on place immédiatement les cristaux sous le récipient d'une bonne machine pneumatique.

Ainsi préparés, ces cristaux sont incolores, sans odeur, très-solubles dans l'alcool et très-peu dans l'éther; ils sont inaltérables dans le vide sec dans lequel ils peuvent séjourner plus de huit jours sans changer de composition. Exposés à l'air, ils en attirent rapidement l'humidité, leur surface devient terne, et il se dégage de l'ammoniaque en même temps qu'ils se transforment en matière colorante. C'est cette extrême altérabilité à l'air qui m'a empêché jusqu'à présent de mesurer leur forme cristalline.

L'oxygène sec est sans action sur ce composé. J'ai conservé pendant plus d'un mois des cristaux dans une cloche pleine d'oxygène sec sans qu'il y ait eu absorption de gaz ou une coloration sensible. Mais si l'on introduit une petite quantité d'eau, la coloration se développe et l'oxygène est absorbé.

J'ai dosé l'ammoniaque dans ce composé en en dissolvant

un poids connu dans l'eau, y ajoutant un peu de teinture de tournesol, et en saturant l'ammoniaque par l'acide sulfurique titré, j'ai obtenu les résultats suivants :

$0^{gr},399$ de matière ont donné 0,047 d'ammoniaque.
$0^{gr},500$ de matière ont donné 0,0605 d'ammoniaque.
1 gramme de matière a donné 0,120 d'ammoniaque.

Ce qui fait en centièmes :

	I.	II.	III.
Ammoniaque..	11,8 pour 100	12,1 pour 100	12 pour 100

La formule

$$C^{14}H^{8}O^{4}.AzH^{3}$$

exige

12,05 pour 100.

Action des acides sur l'orcine. — L'orcine pure se dissout dans l'acide azotique fumant en le colorant en brun. L'eau sépare de la solution une matière résineuse.

En étudiant d'une manière méthodique l'action de l'acide azotique à différents états de concentration sur l'orcine, j'ai obtenu un nouveau composé qu'on prépare de la manière suivante :

On place sous une cloche une capsule contenant de l'acide azotique à 40 degrés, et au-dessus une seconde capsule plate, dans laquelle se trouve de l'orcine pulvérisée étendue en couches minces. Au bout de quelques heures l'orcine a déjà pris une coloration intense; mais ce n'est qu'au bout de douze à quinze heures que l'expérience est terminée. On lave la matière avec un peu d'eau pour enlever l'excès d'acide, puis on la jette sur un filtre et on la lave à l'eau de manière à enlever l'orcine non transformée.

La matière ainsi préparée présente les propriétés suivantes :

Elle est rouge, amorphe, très-peu soluble dans l'eau qu'elle colore en rouge clair, soluble dans l'alcool et l'éther.

La solution aqueuse saturée à chaud la laisse déposer par le refroidissement sous forme de flocons.

L'acide sulfurique concentré la dissout sans l'altérer en prenant une coloration violette très-intense.

En étendant l'acide d'eau, la matière est précipitée sous forme d'une poudre rouge.

Les alcalis la dissolvent également en produisant une couleur violette d'une grande richesse. Les acides ramènent la liqueur à la teinte pelure d'oignon. Une expérience curieuse consiste à étendre la solution éthérée dans l'intérieur d'une capsule en porcelaine. Par l'évaporation de l'éther, la matière se dépose en une couche rouge clair. Si l'on approche alors le bouchon d'un flacon d'ammoniaque, la coloration violette se produit instantanément sur toute la surface de la capsule.

La chaux et la baryte donnent des colorations bleues.

En présence de l'ammoniaque, le sous-acétate de plomb et l'acétate d'alumine donnent des laques bleues.

Le sel marin précipite la matière colorante de la solution aqueuse.

Cette substance donne des colorations si intenses avec les alcalis, que sa solution aqueuse passe immédiatement au violet au contact de l'eau ordinaire, et peut remplacer avec avantage la teinture de campêche pour mettre en évidence la réaction alcaline de l'eau.

La laque fournie par le sous-acétate de plomb ammoniacal soumise à l'action de l'hydrogène sulfuré, donne une liqueur incolore, mais qui reprend sa couleur lorsqu'on chasse l'hydrogène sulfuré par la chaleur. La matière ainsi obtenue présente les mêmes propriétés que la substance primitive.

Chauffée dans un tube, elle dégage des vapeurs alcalines, et donne un résidu de charbon.

Lorsqu'on la chauffe sur une lame de platine, elle se boursoufle en produisant un charbon très-volumineux difficile à brûler.

Enfin, elle teint à chaud sans mordant la laine et la soie en donnant des teintes d'une grande vivacité.

Je parlerai dans un prochain travail de la composition de cette substance.

Les acides ne paraissent pas se combiner directement avec l'orcine, à l'exception toutefois de l'acide sulfurique qui forme une combinaison décrite par M. Hesse. Ainsi, j'ai chauffé de l'acide acétique cristallisable et de l'orcine à 100 degrés pendant soixante heures environ, sans qu'il y ait eu action sensible de ces deux corps l'un sur l'autre.

J'ai eu recours alors à la méthode qui a permis de réaliser des composés des acides avec les acides phénique et oxyphénique, et qui consiste à soumettre ces substances à l'action des chlorures acides.

J'ai obtenu ainsi plusieurs combinaisons que je vais décrire.

Orcine diacétique. — Le chlorure d'acétyle agit énergiquement sur l'orcine fondue à la température ordinaire. Il se dégage de l'acide chlorhydrique et il se forme de l'orcine diacétique d'après l'équation suivante :

$$C^{14}H^{8}O^{4} + 2\,C^{4}H^{3}O^{2}Cl = C^{22}H^{12}O^{8} + 2\,HCl.$$

On place l'orcine dans un petit ballon de verre muni d'un tube abducteur; on verse le chlorure d'acétyle, et on ajuste le tube pour absorber le gaz chlorhydrique par l'eau. La réaction commence immédiatement et se continue d'elle-même sans qu'il soit nécessaire de chauffer. Quand le dégagement gazeux est terminé, il reste une masse visqueuse qu'on lave à l'eau froide pour décomposer le chlorure en excès; on la mélange avec du carbonate de soude sec, et on traite par l'éther. La solution éthérée soumise à l'évaporation laisse comme résidu une huile qui constitue l'orcine diacétique et qui cristallise si la température est suffisamment basse.

L'orcine diacétique a l'apparence d'un corps gras; elle

est solide au-dessous de 25 degrés et cristallise en belles aiguilles entrelacées. Elle fond vers 25 degrés, et a l'apparence d'une huile qui devient très-fluide à 100 degrés; une fois fondue, elle a beaucoup de peine à cristalliser et peut rester liquide pendant plusieurs jours à 0 degré; l'addition d'un petit cristal détermine dans ce cas un commencement de cristallisation qui envahit bientôt toute la masse.

L'orcine diacétique est à peine soluble dans l'eau; elle se dissout très-bien dans l'alcool et l'éther; sa saveur est fade et douceâtre. Elle tache le papier à la manière des huiles essentielles; la tache disparaît en chauffant le papier.

Soumise à l'action de la chaleur dans un tube en verre, elle fond et se réduit en vapeur en laissant un résidu charbonneux à peine sensible.

Elle ne se dissout pas dans les solutions alcalines froides; mais à chaud elle disparaît en se dédoublant en acide acétique, qui s'unit à la base, et en orcine.

Le chlorure de chaux y développe une coloration rouge qui disparaît rapidement.

Placée sous une cloche au-dessus d'un vase contenant de l'ammoniaque, l'orcine diacétique donne de l'orcéine, et l'acide acétique se combine à l'ammoniaque.

Soumise à l'analyse, elle a conduit aux résultats suivants :

$0^{gr},222$ de matière ont donné 0,520 d'acide carbonique et 0,129 d'eau.

Ce qui fait en centièmes :

		Calculé.
Carbone..........	63,9	63,5
Hydrogène.......	6,4	5,8
Oxygène.........	»	30,7

Ces nombres correspondent à la formule

$$C^{22}H^{11}O^{8} = C^{14}H^{8}O^{4} + 2C^{4}H^{4}O^{4} - 4HO.$$

Orcine dibutyrique. — Elle s'obtient en faisant réagir le chlorure de butyryle sur l'orcine fondue; elle se purifie comme le composé précédent.

L'orcine dibutyrique est incolore, liquide; sa saveur peu prononcée est moins agréable que celle de l'orcine diacétique; elle est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther.

Chauffée dans un tube, elle se réduit en vapeur en laissant un résidu de charbon très-faible.

Elle brûle avec une flamme fuligineuse très-éclairante, qui rappelle celle de l'orcine.

Elle produit sur le papier des taches qui disparaissent sous l'influence de la chaleur.

Les solutions alcalines la dédoublent à chaud en acide butyrique et en orcine.

Placée sous une cloche au-dessus de l'ammoniaque liquide, l'orcine dibutyrique donne naissance à de l'orcine et à de l'acide butyrique qui se combine avec l'ammoniaque, et dont l'odeur se développe à mesure que la matière colorante se produit.

L'orcine dibutyrique ne cristallisant pas, et n'étant pas complétement volatile sans décomposition, je n'ai pas pu l'obtenir tout à fait pure; mais il n'y a aucun doute, d'après ses propriétés et son mode de production, qu'on ne doive la représenter par la formule

$$C^{30} H^{20} O^{8} = C^{14} H^{8} O^{4} + 2 C^{8} H^{8} O^{4} - 4 HO \ (1).$$

Orcine dibenzoïque. — Le chlorure de benzoïle attaque l'orcine fondue, mais avec moins d'énergie que les chlorures de butyryle et d'acétyle; le dégagement d'acide chlorhydrique ne se produit qu'à l'aide de la chaleur; mais une

---

(1) L'analyse a donné

$C = 67,2 \quad H = 7,7.$

La formule exige

$C = 68,2 \quad H = 7,6.$

fois que l'action est commencée, elle se continue d'elle-même sans qu'il soit nécessaire de chauffer. On purifie la matière et on la sépare comme l'orcine diacétique.

L'orcine dibenzoïque est inodore, incolore; sa saveur est très-sucrée.

Elle cristallise en aiguilles qui forment des petites masses radiées très-dures.

Elle fond vers 40 degrés et reste assez longtemps visqueuse avant de reprendre l'état solide.

Chauffée dans un tube, elle se réduit en vapeurs, en laissant un résidu charbonneux; les vapeurs ont une forte odeur d'acide benzoïque.

Elle peut être bouillie avec l'eau sans paraître s'y dissoudre; elle est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Chauffée sur du papier, elle le tache d'une manière permanente. Les solutions alcalines bouillantes la saponifient en régénérant l'orcine et l'acide benzoïque.

Placée sous une cloche au-dessus de l'ammoniaque, elle donne naissance à de l'orcine, et la masse exhale une forte odeur d'acide benzoïque.

A l'analyse, elle a fourni les résultats suivants :

0gr,200 de matière ont donné 0,552 d'acide carbonique et 0,096 d'eau.

Ce qui fait en centièmes :

		Calculé.
Carbone	75,0	75,4
Hydrogène	5,3	4,8
Oxygène.........	»	19,8

Ces nombres conduisent à la formule

$$C^{42}H^{16}O^{8} = C^{14}H^{8}O^{4} + 2C^{14}H^{6}O^{4} - 4HO.$$

— Le chlore attaque l'orcine et la transforme en un produit chloré découvert par Schunck et étudié depuis par Stenhouse; mais il se forme en même temps une matière résineuse qui empêche la purification de cette substance, de

sorte que la composition n'a pu être déterminée (1). J'ai préparé cette matière à l'état de pureté en attaquant l'orcine par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique. On dissout à chaud une certaine quantité d'orcine dans un excès d'acide chlorhydrique concentré, et l'on projette peu à peu dans la liqueur du chlorate de potasse. Il se produit une réaction extrêmement vive, et il se forme une matière noire résineuse dont la proportion augmente rapidement. Il arrive un moment où la liqueur s'éclaircit complétement, et la résine vient nager à la surface sous l'apparence d'une couche huileuse noire; on laisse refroidir, on décante la liqueur claire, et on lave la résine en la malaxant sous un courant d'eau froide. Pour séparer la chlororcine formée, on traite la résine à plusieurs reprises par l'eau bouillante, et l'on filtre à chaque fois. Par le refroidissement la chlororcine cristallise en longues aiguilles soyeuses qui rendent l'eau mucilagineuse. On jette ces cristaux sur un filtre pour les faire égoutter, et on les purifie en les décolorant par le noir animal et par plusieurs cristallisations successives, en ayant soin de n'employer que peu d'eau à chaque fois, sous peine de perdre une partie notable du produit. On observe toujours pendant cette purification la production d'une matière colorante rouge assez intense qui reste en grande partie dans les eaux mères. En opérant ainsi, on obtient la chlororcine complétement incolore, en cristaux extrêmement fins qui se feutrent par le refroidissement, et qui présentent les propriétés décrites par Schunck. Cette substance, soumise à l'analyse, a donné les résultats sui-

---

(1) Je n'ai vu nulle part l'analyse de l'orcine chlorée; Gmelin indique la formule

$$C^{14}H^{5}Cl^{3}O^{4}$$

sans citer d'analyse. Je pense qu'il a admis cette formule par analogie avec celle de l'orcine tribromée.

vants :

$0^{gr},291$ de matière ont donné 0,400 d'acide carbonique et 0,076 d'eau.

$0^{gr},274$ de matière ont donné 0,515 de chlorure d'argent.

Ce qui donne en centièmes :

Carbone...........	37,5
Hydrogène.........	2,9
Chlore.............	46,5

La formule

$$C^{14}H^{5}Cl^{3}O^{4}$$

exige

Carbone...........	37,0
Hydrogène.........	2,2
Chlore.............	46,9
Oxygène...........	13,9
	100,0

C'est donc l'orcine trichlorée analogue à l'orcine tribromée de Laurent et Gerhardt.

Il est intéressant de remarquer que dans les mêmes circonstances l'acide phénique donne de l'acide phénique trichloré $C^{12}H^{3}Cl^{3}O^{2}$.

— L'orcine empêche la putréfaction des matières organiques. J'ai fait à ce sujet les expériences suivantes :

Une peau de lapin, privée de son poil, a été partagée en deux parties égales. L'une a été plongée dans une solution aqueuse d'orcine, et l'autre dans un égal volume d'eau.

Des poids égaux de viande crue ont été mis en expérience de la même manière.

Enfin, deux poids égaux de viande ont été bouillis, l'un avec de l'eau pure et l'autre avec une solution d'orcine. Je les ai retirés du liquide et exposés à l'air.

Toutes ces matières placées en plein air ont été aban-

données pendant un mois au moment des plus fortes chaleurs de l'été dernier.

Les substances qui étaient en contact avec l'orcine n'ont subi aucune altération, tandis que toutes les autres étaient dans un état de putréfaction avancée.

Des faits consignés dans ce travail on peut tirer les conclusions suivantes :

L'orcine n'est pas un glucoside, elle ne doit pas être regardée comme un alcool, et jusqu'à présent aucun lien ne la rattache à la série salicylique.

L'orcine est un acide faible susceptible dans certaines circonstances de se combiner aux bases en proportions définies.

Elle peut donner des combinaisons acides, non sous l'action directe des acides, mais par l'intermédiaire des chlorures acides.

Le chlore, soit sec, soit humide, ne donne avec elle qu'un produit de substitution. On sait que le brome agit de même. Ces combinaisons rougissent le papier de tournesol, tandis que l'orcine est neutre à ce réactif.

Enfin, l'orcine absorbe l'oxygène de l'air sous l'influence de l'eau et des alcalis, notamment sous l'influence de l'ammoniaque au contact de laquelle elle se transforme en matière colorante.

En présence de ces faits, il est impossible de ne pas être frappé de la ressemblance que présente l'orcine avec les corps tels que les acides phénique, oxyphénique, etc. En effet, ces composés sont des acides faibles, produisent des combinaisons acides dans les mêmes circonstances, s'oxydent sous l'influence de l'air, des alcalis et de l'eau en produisant des matières colorantes, donnent avec le chlore des produits de substitution mieux caractérisés comme acides, etc. L'orcine doit donc être rangée, comme M. Berthelot l'avait proposé, parmi les phénols. On ne peut pas, dans l'état actuel de la science, dire exactement à quelle

série appartient l'orcine, à cause des isoméries qui existent parmi les phénols comme dans les autres classes de composés.

Cependant on peut se faire une idée de la place qui doit lui être assignée.

On connaît aujourd'hui une série bien établie qui renferme l'acide phénique, l'acide oxyphénique et l'acide pyrogallique ou dioxyphénique. M. Lautemann a établi par des expériences remarquables les liens qui unissent ces trois substances :

$$\underbrace{C^{14}H^{6}O^{6}}_{\text{Acide salicylique.}} = 2CO^{2} + \underbrace{C^{12}H^{6}O^{2}}_{\text{Acide phénique.}}$$

$$\underbrace{C^{14}H^{6}O^{8}}_{\text{Acide oxysalicylique.}} = 2CO^{2} + \underbrace{C^{12}H^{6}O^{4}}_{\text{Acide oxyphénique.}}$$

$$\underbrace{C^{14}H^{6}O^{10}}_{\text{Acide dioxysalicylique ou gallique.}} = 2CO^{2} + \underbrace{C^{12}H^{6}O^{6}}_{\text{Acide pyrogallique.}}$$

Mais il y a la même différence entre l'acide phénique et l'acide oxyphénique qu'entre un alcool monoatomique et un alcool diatomique; ainsi l'acide oxyphénique engendre des combinaisons diacides quand l'acide phénique en donne de monacides. On rangerait donc ainsi ces trois corps :

Acide phénique.	$C^{12}H^{6}O^{2}$	phénol monoatomique,
Acide oxyphénique....	$C^{12}H^{6}O^{4}$	phénol diatomique,
Acide pyrogallique.....	$C^{12}H^{6}O^{6}$	phénol triatomique.

De même l'orcine appartiendrait à une série dont le premier terme serait identique ou isomérique avec le phénol crésylique.

Phenol crésylique?.......	$C^{14}H^{8}O^{2}$	monoatomique,
Orcine.................	$C^{14}H^{8}O^{4}$	diatomique.

L'orcine serait l'homologue ou de l'acide oxyphénique ou plutôt de la résorcine dont la découverte récente est due à MM. Hlasiwetz et Barth (1), et qui est isomérique avec l'acide oxyphénique; c'est précisément cette circonstance d'isomérie qui empêche de se prononcer d'une manière définitive sur les rapports qui existent entre l'orcine et les autres substances analogues dont l'étude réclame de nouvelles recherches.

SUR LES SUCRATES;

PAR MM. E. BOIVIN ET D. LOISEAU.

PREMIER MÉMOIRE.

Depuis longtemps on a constaté que certains oxydes tels que la chaux, la baryte, l'oxyde de plomb, étaient solubles dans l'eau sucrée.

La chaux étant aujourd'hui le principal agent d'épuration employé par l'industrie sucrière, on comprend la nécessité de connaître la façon dont cet oxyde se comporte avec le sucre dans les différentes phases de la fabrication.

Notre position, dans l'une des plus importantes raffineries de Paris, nous ayant mis à même de constater que certains faits ne trouvaient pas d'explication dans les résultats précédemment annoncés, nous fûmes tentés de croire à l'inexactitude ou au moins à l'insuffisance des travaux publiés jusqu'à ce jour sur cette importante question. Nous résolûmes alors de rechercher la cause de ces faits, qu'une longue observation nous avait permis de constater.

Avant d'indiquer les résultats de notre travail sur les sucrates de chaux, nous ferons connaître un nouveau sucrate

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXII, p. 168 (nouvelle série, t. VI); novembre 1864.

de plomb qui nous a conduits à changer la formule du sucre anhydre.

Nos recherches sur les sucrates de chaux nous avaient déjà fait penser que la formule du sucre anhydre devait renfermer 1 équivalent d'eau de moins qu'on ne le croyait. Nous avons été ainsi conduits à la découverte du sucrate tribasique de plomb qui a confirmé nos prévisions.

Les principaux résultats énoncés dans ce Mémoire ont été l'objet de Notes présentées à l'Académie des Sciences, qui a bien voulu les faire insérer *in extenso* dans ses *Comptes rendus*.

SUCRATE TRIBASIQUE DE PLOMB. — FORMULE DU SUCRE ANHYDRE.

La question importante de la détermination de l'équivalent du sucre anhydre a d'abord été étudiée par l'illustre Berzélius ; elle fut reprise plus tard par M. Peligot. On sait en effet que ce chimiste, en analysant le sucrate bibasique de plomb, a trouvé que ce composé renferme 59,4 pour 100 d'oxyde de plomb ; il correspond à la formule

$$C^{12}H^{9}O^{9}, 2PbO$$

(différente de celle proposée par Berzélius) de laquelle on déduisit pour celle du sucre anhydre $C^{12}H^{9}O^{9}$.

Plus tard, Soubeiran a obtenu du sucrate bibasique de plomb par la réaction, à froid, de l'acétate neutre de plomb et d'une dissolution de *sucre tricalcique* (1). Il indique que ce sucrate lavé, puis séché à 100 degrés, renferme 59 pour 100 d'oxyde de plomb.

Nous avons reconnu qu'il n'était pas nécessaire de sécher ce composé à 100 degrés pour en faire l'analyse. Il suffit en effet de le maintenir dans le vide jusqu'à ce que son poids

(1) Soubeiran appelait sucre tricalcique une dissolution de chaux dans l'eau sucrée où le sucre et la chaux s'y trouvent dans le rapport de 1 à 4.

reste constant : il ne perd plus d'eau si on élève ensuite sa température jusqu'à 120 degrés.

Le sucrate bibasique de plomb est insoluble dans l'eau froide ; nous avons reconnu qu'il est peu soluble dans l'eau chaude et insoluble dans l'eau sucrée froide.

Le nouveau sucrate de plomb que nous avons découvert peut être préparé par plusieurs méthodes. Nous les résumerons après avoir indiqué l'une d'elles.

Premier procédé. — Le sucrate tribasique de plomb peut s'obtenir en faisant réagir, à froid ou à chaud, la soude ou la potasse sur une dissolution d'acétate neutre de plomb, en présence du sucre. Le précipité blanc qu'on obtient est soluble dans un excès des trois réactifs. Lavé rapidement, puis séché dans le vide, il ne perd plus de poids lorsqu'on élève sa température jusqu'à 120 degrés. L'analyse de ce corps montre qu'il renferme 70 pour 100 d'oxyde de plomb. Il correspond à la formule

$$C^{12}H^{8}O^{8}, 3PbO.$$

Nous appellerons *acide sucrique* le radical

$$C^{12}H^{8}O^{8}.$$

Le sucre cristallisé devient ainsi un acide trihydraté ou un *sucrate tribasique d'eau*. Sa formule s'écrira :

$$C^{12}H^{8}O^{8}, 3HO.$$

La formule du sucrate tribasique de plomb

$$C^{12}H^{8}O^{8}, 3PbO$$

correspond, comme on le voit, à celle du sucrate tribasique d'eau $C^{12}H^{8}O^{8}, 3HO$, dans laquelle les 3 équivalents d'eau ont été remplacés par 3 équivalents d'oxyde de plomb.

Si on examine, d'autre part, la composition du sucrate de plomb $C^{12}H^{9}O^{9}, 2PbO$, qu'il conviendrait, selon nous, d'écrire maintenant

$$C^{12}H^{8}O^{8}, HO, 2PbO,$$

il est visible que ce sel correspond également au sucre cristallisé dans lequel 2 équivalents d'eau seulement ont été remplacés par 2 équivalents d'oxyde de plomb.

En généralisant cette loi, on peut dire que chaque équivalent des bases, susceptibles de former des sucrates, se substitue à 1 équivalent d'eau dans le sucre $C^{12}H^{8}O^{8}, 3\dot{H}O$.

Si on considère le sucre cristallisé comme le type des sucrates, il sera facile de les ramener tous à la forme

$$C^{12}H^{8}O^{8}, 3MO.$$

Seulement, pour les sucrates de baryte et de chaux, si on tient compte de la grande affinité de ces bases pour l'eau, il convient, ainsi que l'a fait remarquer M. Peligot, pour le sucrate de baryte, de considérer leurs hydrates comme jouant le rôle de bases. *Tous les sucrates sont alors tribasiques*. Ils peuvent être simples, doubles ou triples.

Le sucrate d'eau $C^{12}H^{8}O^{8}, 3HO$ est le type des *sucrates simples*, dont la formule générale est $C^{12}H^{8}O^{8}, 3MO$. Dans cette classe se rangent : le sucrate de plomb

$$C^{12}H^{8}O^{8}, 3PbO$$

et le sucrate d'hydrate de chaux

$$C^{12}H^{8}O^{8}, 3(CaO, HO).$$

Les *sucrates doubles* seront représentés par la formule

$$C^{12}H^{8}O^{8}, MO, 2M'O;$$

tels sont :

Sucrate bihydraté d'hydrate de baryte..................	$C^{12}H^{8}O^{8}, 2HO(BaO, HO)$.
Sucrate monohydraté d'hydrate de chaux................	$C^{12}H^{8}O^{8}, HO, 2(CaO, HO)$ (1).
Sucrate monohydraté d'oxyde de plomb...............	$C^{12}H^{8}O^{8}, HO, 2PbO$.

(1) Nous indiquerons plus loin les deux procédés qui nous ont permis de préparer ce nouveau sucrate.

Les *sucrates triples* seront représentés par la formule générale

$$C^{12}H^{8}O^{8}, MO, M'O, M''O.$$

Propriétés du sucrate tribasique de plomb. — Le sucrate tribasique de plomb est insoluble dans l'eau froide, très-peu soluble dans l'eau bouillante, mais *il est très-soluble dans l'eau sucrée.* Cette dissolution laisse déposer, peu à peu, à l'état de sucrate bibasique cristallisé, tout l'oxyde de plomb qu'elle renferme, ce qu'on peut exprimer par l'équation :

$$2(C^{12}H^{8}O^{8}, 3PbO) + C^{12}H^{8}O^{8}, 3HO = 3(C^{12}H^{8}O^{8}, HO, 2PbO).$$

Cette réaction permet de distinguer rapidement le sucrate à 3 équivalents, du sucrate à 2 équivalents d'oxyde de plomb (sucrate monohydraté d'oxyde de plomb), celui-ci étant insoluble dans l'eau sucrée froide. Elle fournira peut-être un moyen de séparer le sucre de certaines dissolutions.

Les faits qui précèdent montrent également l'inexactitude d'un procédé saccharimétrique basé sur la propriété attribuée par erreur à l'acétate de plomb ammoniacal, de précipiter le sucre à l'état de sucrate de plomb

$$C^{12}H^{8}O^{8}, HO, 2PbO;$$

car le précipité qui se forme immédiatement est, comme nous l'avons signalé, du sucrate à 3 équivalents d'oxyde de plomb, lequel est d'ailleurs soluble dans un excès des réactifs.

Nous avons encore obtenu le sucrate à 3 équivalents d'oxyde de plomb par les procédés suivants :

Deuxième procédé. — En faisant réagir les dissolutions de sucrates de chaux dans l'eau sucrée sur une dissolution bouillante d'acétate neutre de plomb.

A cet effet, on fait bouillir, dans un ballon, une dissolution d'acétate neutre de plomb dans laquelle on verse, peu à peu, une dissolution d'un sucrate de chaux : il se forme

un précipité qui se dissout d'abord, puis devient persistant. Il faut éviter d'ajouter un excès de sucrate qui dissoudrait également le précipité.

Ce précipité est jeté sur un filtre, lavé rapidement à l'eau bouillante, soit sur le filtre, ou mieux par décantation : ce corps, étant très-dense, tombe vite au fond du vase.

Les eaux mères provenant de cette réaction ont la propriété de laisser déposer, au bout de quelque temps, du sucrate à 2 équivalents d'oxyde de plomb.

La dissolution du sucrate à 3 équivalents d'oxyde de plomb, dans les réactifs employés, donne lieu à des composés nouveaux. Nous signalerons particulièrement un sucrate offrant l'apparence de l'empois et qui peut aussi se produire à froid en faisant réagir les sucrates de plomb sur les dissolutions de sucrates de chaux. Nous nous proposons de revenir sur ces réactions.

Troisième procédé. — Par la réaction de l'acétate de plomb ammoniacal sur l'eau sucrée.

Ce procédé consiste à verser de l'acétate de plomb ammoniacalisé dans l'eau sucrée, jusqu'à ce que le précipité formé cesse de s'y redissoudre. Ce précipité est lavé rapidement à l'eau distillée *froide* et privée d'acide carbonique. Cette réaction n'est pas nouvelle; mais on avait cru jusqu'à présent que le précipité était du sucrate à 2 équivalents d'oxyde de plomb. La cause de cette erreur provient assurément de ce que le sucrate à 3 équivalents d'oxyde de plomb, soluble dans l'eau sucrée, se transforme peu à peu en sucrate à 2 équivalents insoluble. C'est pour cette raison qu'il faut séparer rapidement le sucrate à 3 proportions de ses eaux mères.

Nous avons dit qu'il fallait laver le précipité à l'eau froide, parce que l'eau bouillante a la propriété de le modifier, dans certaines conditions, en le transformant en une masse analogue à l'empois. C'est encore un phénomène sur lequel nous nous proposons de revenir.

Quatrième procédé. — Par le contact de l'eau sucrée et de l'acétate sexbasique de plomb.

Cinquième procédé. — Par la réaction de l'alcool concentré sur les dissolutions d'oxyde de plomb dans l'eau sucrée.

La solubilité de l'oxyde de plomb dans l'eau sucrée est connue depuis longtemps; elle a fourni un procédé de préparation du sucrate à 2 équivalents d'oxyde de plomb, et un moyen de précipiter tout le sucre d'une dissolution sucrée.

De notre côté, nous avons constaté que cette solubilité de l'oxyde de plomb, et par suite la précipitation du sucrate à 2 proportions, est beaucoup facilitée si l'on opère à l'ébullition. Pour s'en assurer, il suffit de faire bouillir une dissolution concentrée de sucre, à laquelle on ajoute de l'oxyde de plomb. Après quelques instants d'ébullition, on filtre, on fait de nouveau bouillir le liquide filtré, et, au bout de quelques minutes, il apparaît un précipité abondant de sucrate à 2 équivalents d'oxyde de plomb. Nous indiquons plus loin les raisons qui nous font croire à la formation, en premier lieu, du sucrate à 3 proportions, en dissolution à la faveur de l'excès de sucre, pour fournir ensuite le précipité de sucrate à 2 proportions.

Pour préparer le sucrate à 3 équivalents d'oxyde de plomb au moyen des dissolutions précédentes, il suffit de les verser dans l'alcool concentré. Le précipité qui se forme est lavé avec de l'alcool affaibli pour enlever l'excès de sucre. Nous ferons remarquer qu'il est indispensable d'opérer avec des dissolutions concentrées et de l'alcool d'un titre élevé, afin d'éviter la production du sucrate à 2 équivalents d'oxyde de plomb, qu'une trop grande dilution des liquides favorise. Lorsqu'on forme le précipité au sein de l'alcool bouillant, son lavage est rendu beaucoup plus facile.

SUCRATES DE CHAUX.

Si la connaissance de la véritable constitution chimique du sucre cristallisé est importante, soit parce qu'elle permet de représenter les sucrates par des formules générales, soit parce qu'elle peut être utile dans l'étude de ses transformations, il est un ordre de phénomènes non moins curieux et peut-être plus utiles à connaître : ce sont ceux qui résultent du contact de la chaux et des dissolutions sucrées.

On connaît l'innocuité incontestable de cet agent, ainsi que le rôle considérable qu'il joue dans la fabrication du sucre indigène; ce que l'on ne sait que très-imparfaitement, ce sont les réactions en vertu desquelles il agit au contact des jus sucrés : nous nous proposons de les étudier aujourd'hui sur des jus sucrés ne renfermant aucune matière étrangère.

Les chimistes qui ont étudié les réactions de la chaux au contact des dissolutions sucrées, sont assez nombreux; nous citerons Daniel, Wondecke, Soubeiran et MM. Peligot, Dubrunfaut, etc..............................

....

Telles étaient les opinions les plus accréditées lorsque nous vîmes qu'elles étaient insuffisantes pour expliquer certains phénomènes. Nous fûmes conduits à reprendre ces difficiles études dont les résultats (pour la plupart différents de ceux de nos devanciers) seront exposés dans l'ordre suivant :

1° Action de l'alcool sur les dissolutions sucrées calcaires.

2° Action du froid et de la chaleur sur ces mêmes dissolutions.

3° Examen des dissolutions sucrées calcaires au point de vue de leur constitution chimique.

1° *Action de l'alcool sur les dissolutions sucrées calcaires. — Sucrate monohydraté d'hydrate de chaux. —*

Toutes les dissolutions sucrées calcaires traitées par l'alcool nous ont constamment donné un précipité renfermant 24,6 pour 100 de chaux; il correspond à la formule

$$C^{12}H^{9}O^{9}, HO, 2(CaO, HO);$$

c'est un sucrate à 2 proportions d'hydrate de chaux. Cependant nous ne l'appelons pas *sucrate bibasique de chaux*, $C^{12}H^{11}O^{11}, 2CaO$, puisqu'il résulte des déductions théoriques développées dans la première partie de ce Mémoire, que tous les sucrates sont tribasiques.

Ce précipité doit être lavé avec de l'alcool à un degré tel, qu'il ne précipite pas de sucre; on peut achever les lavages avec de l'eau distillée froide, privée d'acide carbonique. Les lavages sont longs, ils exigent beaucoup de soin pour enlever tout le sucre libre. C'est probablement à des lavages insuffisants qu'il faut rapporter la cause des résultats erronés qui ont été publiés par les chimistes qui ont fait l'analyse de ce précipité.

2° *Action du froid et de la chaleur sur les dissolutions sucrées calcaires. — Action du froid.* — Sans employer l'alcool, nous avons trouvé un moyen simple pour préparer directement le sucrate à 2 équivalents d'hydrate de chaux; il suffit de verser rapidement un excès de chaux éteinte et tamisée dans une dissolution d'eau sucrée, en opérant à la température ordinaire, dans un vase fermé pour éviter l'action de l'acide carbonique. Après l'avoir agité quelque temps, le mélange est jeté sur un filtre pour enlever l'excès de chaux, et le liquide filtré est placé dans un bain de glace pour en abaisser la température. Au bout d'un temps qui varie avec la quantité de chaux dissoute, un trouble se manifeste d'abord, et il se forme peu à peu un dépôt plus ou moins abondant d'aspect cristallin. Ce précipité, dont aucun chimiste n'a encore fait mention, est du sucrate monohydraté d'hydrate de chaux.

$$C^{12}H^{9}O^{9}, HO, 2(CaO, HO.)$$

On le sépare de ses eaux mères par filtration, et on le purifie par des lavages abondants.

Le moyen qui nous a le mieux réussi pour effectuer ces lavages, consiste à détacher le sucrate de son filtre et à l'agiter avec de l'eau distillée froide dans un vase fermé; on sépare alors la première eau de lavage par filtration. Le précipité est de nouveau soumis à des lavages semblables, jusqu'à ce que les dernières eaux contiennent des quantités de chaux et de sucre correspondant au sucrate monohydraté d'hydrate de chaux. Les analyses faites de ce corps montrent qu'il renferme 24,6 pour 100 de chaux.

La solubilité dans l'eau du sucrate à deux proportions d'hydrate de chaux (préparée par l'une ou l'autre des deux méthodes précédentes), est faible; elle est environ 3 pour 100 du poids de l'eau employée; mais ce sel est très-soluble dans les dissolutions sucrées : il se redissout entièrement dans ses eaux mères lorsqu'on fait cesser l'action du froid.

Outre cette solubilité du sucrate à 2 équivalents d'hydrate de chaux dans le liquide qui l'a produit, nous signalerons que pour toutes les dissolutions maintenues à la température de zéro la précipitation s'arrête lorsque les eaux mères contiennent une quantité de chaux égale à 19 pour 100 environ du poids du sucre : ce qui correspond à peu près à une solubilité de 2 équivalents de sucrate monohydraté d'hydrate de chaux dans 1 équivalent de sucre.

La température de zéro n'est pas toujours nécessaire pour la formation de ce sel. Pour certaines dissolutions, sa précipitation commence en effet à une température un peu supérieure. On peut dire que la facilité avec laquelle ce corps se précipite est d'autant plus grande, que la dissolution renferme le sucre et la chaux dans le rapport le plus voisin de celui qu'exige sa formule. On comprend qu'il en soit ainsi puisque ce corps est très-soluble dans l'eau sucrée et qu'il l'est peu dans l'eau.

La précipitation du sucrate monohydraté d'hydrate de chaux, dans le milieu qui l'a produit, explique un phénomène déjà signalé. Plusieurs chimistes avaient en effet constaté que lorsqu'on verse de la chaux éteinte et tamisée dans une dissolution sucrée concentrée, il se forme, en refroidissant, un composé solide qui, retenant un excès de chaux impossible à séparer, n'avait pu être analysé. Nous pensons que l'on peut attribuer ce phénomène à la précipitation du sucrate à 2 équivalents d'hydrate de chaux formé en abondance. Nous avons reconnu que la masse pouvait redevenir fluide si on la chauffait légèrement, ce que nous attribuons à la décomposition du sucrate monohydraté d'hydrate de chaux.

Action de la chaleur. — Si, au lieu d'abaisser la température des dissolutions précédentes, on les soumet à l'action de la chaleur, elles se troublent et fournissent un précipité plus ou moins abondant. La température à laquelle se manifeste cette précipitation est très-variable ; elle varie d'abord, ainsi que l'a fait remarquer M. Dubrunfaut, avec la densité ; mais elle varie en outre, pour une même dissolution, avec la quantité de chaux dissoute. L'inspection du tableau suivant montre en effet que :

1° Pour une même densité du liquide sucré, la coagulation se fait à une température d'autant plus basse, qu'il y a plus de chaux dissoute ;

2° Pour une même dissolution du sucrate étendue de quantités d'eau variables, la température de coagulation diminue jusqu'à une certaine limite à mesure qu'on affaiblit cette dissolution ; elle augmente ensuite progressivement jusqu'à ce que la chaleur n'en produise plus : c'est qu'alors la quantité d'eau est suffisante pour dissoudre à 100 degrés le sucrate à 3 équivalents d'hydrate de chaux.

SUCRE DISSOUS dans 100 parties d'eau	CHAUX CONTENUE dans 100 p. de résidus secs	TEMPÉRATURE de coagulation.
5	9,12	96°,0
5	10,66	94,5
5	13,59	89,0
5	14,49	85,0
5	16,29	80,0
5	19,76	68,5
10	12,60	95,0
10	21,10	80,0
15	20,30	85,0
15 étendu de 1 vol. d'eau...	20,30	76,0
15 » 2 »	20,30	74,0
15 » 3 »	20,30	73,0
15 » 4 »	29,30	73,5
15 » 5 »	20,30	74,0
15 » 6 »	20,30	75,5

Pour arriver à ces résultats (qui étaient faciles à prévoir) il est nécessaire de se mettre à l'abri de l'acide carbonique qui y apporterait de notables perturbations, comme nous le ferons voir dans un prochain Mémoire.

Les analyses que nous avons faites du précipité bien lavé et séché nous ont constamment donné 32,9 pour 100 de chaux; elles sont d'accord avec les analyses faites par M. Peligot et correspondent, il est vrai, à la formule $C^{12}H^{11}O^{11}, 3\,CaO$; mais, pour rester conséquents avec nos déductions théoriques, nous représentons ce sucrate par la formule

$$C^{12}H^{8}O^{8}, 3\,(CaO, HO).$$

Nous ne voyons pas comment M. Dubrunfaut a pu obtenir des sucrates depuis $2\frac{1}{2}$ jusqu'à $4\frac{1}{2}$ équivalents de chaux.

Nous avons reconnu au sucrate à 3 équivalents d'hydrate de chaux, dissous dans l'eau sucrée, la propriété de

fournir par le refroidissement du sucrate monohydraté d'hydrate de chaux.

Pour produire cette réaction, on sature de sucrate à 3 proportions d'hydrate de chaux, à la température ordinaire, une dissolution sucrée à 10 pour 100 de sucre, par exemple; on filtre, pour séparer l'excès de sucrate employé; on porte alors le liquide filtré dans un endroit froid, dans un bain de glace, par exemple. Au bout de quelque temps, il apparaît un corps cristallin qui, lavé, puis séché convenablement, renferme 24,6 pour 100 de chaux.

Les sucrates simples de chaux et de plomb, par la manière dont ils se comportent avec les dissolutions sucrées, présentent une analogie frappante. Nous avons démontré, en effet, qu'ils se dissolvent d'abord dans l'eau sucrée pour former ensuite des sucrates à 2 proportions. Cette formation semble subordonnée à la solubilité des sels de ces bases. Ainsi, tandis que le sucrate à 2 équivalents d'oxyde de plomb paraît se mieux former à la température de l'ébullition, le sucrate à 2 équivalents d'hydrate de chaux exige, au contraire, une basse température.

3° *Examen des dissolutions sucrées calcaires au point de vue de leur constitution chimique.* — Des travaux qui précèdent il résulte que nous connaissons, aujourd'hui, deux sucrates d'hydrate de chaux définis :

Le sucrate à 2 équiv. d'hydrate de chaux $C^{12}H^{8}O^{8}, HO, 2(CaO, HO)$.
» 3 » » $C^{12}H^{9}O^{9}, 3(CaO, HO)$.

Ces deux sels, qui sont peu solubles dans l'eau, nous font repousser l'hypothèse qui consiste à regarder les dissolutions sucrées calcaires comme des composés dissous dans l'eau et dans lesquels tout le sucre serait combiné, comme l'admettaient Daniel, Wondecke, Soubeiran, ainsi que MM. Peligot, Dubrunfaut, etc.

Si les dissolutions sucrées calcaires ne peuvent pas être considérées comme des composés dissous dans l'*eau*, elles

ne peuvent alors être considérées que comme des dissolutions, dans l'*eau sucrée*, soit de l'hydrate de chaux, soit d'un sucrate défini. Examinons donc quelle est celle de ces deux hypothèses qui rend le mieux compte des phénomènes observés; ce qui nous ramène à étudier comment se comportent la chaux hydratée d'abord, puis les sucrates, au contact des liquides sucrés.

Action de la chaux hydratée sur les liquides sucrés. — Il résulte de nos expériences que la quantité d'hydrate de chaux que les dissolutions sucrées peuvent dissoudre *varie principalement avec la température;* elle dépend encore de la durée du contact, de l'excès de chaux et de sa qualité. Sans nier l'influence de la densité des dissolutions sucrées, nous avons reconnu que la quantité d'hydrate de chaux dissoute ne lui était pas proportionnelle; selon nous, elle sert particulièrement à hâter la réaction.

Pour montrer que la quantité de chaux dissoute varie avec la température, on partage une dissolution sucrée en trois parties égales, soit une dissolution sucrée à 10 pour 100 de sucre; dans chacune des parties on verse *rapidement* (nous dirons pourquoi) un poids égal de chaux parfaitement éteinte, en opérant à des températures variables. Nous avons obtenu, la première dissolution étant maintenue à la température de 0 degré, la seconde à 12 degrés, et la troisième à 35 degrés, des quantités de chaux en dissolution égales à 22 pour 100, 19 pour 100, et 15 ponr 100 du poids du résidu sec.

Nous avons dit que la qualité de la chaux employée avait une notable influence sur les résultats obtenus : celle qui provient d'un calcaire compacte, tel que le marbre, qui exige une haute température pour sa calcination, se dissout en effet plus difficilement que la chaux ordinaire.

Nous avons en outre constaté que, chaque fois que l'on verse de la chaux parfaitement éteinte dans un liquide sucré, il y a *élévation de température*. Nous citerons,

comme exemple, deux expériences faites sur deux dissolutions : l'une à 15 pour 100, l'autre à 30 pour 100 de sucre et dont la température était de 10°,5. En versant dans chacune d'elles un poids de chaux hydratée égal à celui du sucre, nous avons trouvé que la température s'était élevée, pour la première à 15 degrés, et pour la seconde à 20 degrés.

En admettant qu'une élévation de température soit un signe de combinaison, on est conduit à repousser l'hypothèse de la simple dissolution de l'hydrate de chaux dans l'eau sucrée. Nous attribuerons alors l'élévation de température à ce que chaque équivalent d'hydrate de chaux qui se dissout déplace, pour le remplacer, 1 équivalent d'eau du sucre $C^{12}H^{8}O^{8}, 3HO$. *Les dissolutions sucrées calcaires seront donc formées d'un sucrate défini, dissous à la faveur d'un excès de sucre.*

Quel est le sucrate défini qui prend immédiatement naissance par le contact de l'hydrate de chaux et de l'eau sucrée? — Nous croyons pouvoir démontrer que c'est le sucrate à 3 équivalents d'hydrate de chaux.

Signalons d'abord ce fait que si, à une température voisine de 10 degrés, on verse rapidement un excès de chaux éteinte et tamisée, dans des dissolutions sucrées à 5, 10, 15 et 20 pour 100, la quantité de chaux, presque immédiatement dissoute, paraît correspondre à un sucrate renfermant 19 à 20 pour 100 de chaux. C'est peut-être cette constance (à cette température) qui a fait admettre à Soubeiran ce composé de sucre et de chaux correspondant à la formule

$$2\,C^{12}H^{11}O^{11}, 3\,CaO$$

qu'il a appelé *sucre tricalcique*, et dont Wondecke avait fait mention. Nous avons déjà dit et nous répétons que la faible solubilité des sucrates à 2 et à 3 équivalents d'hydrate de chaux dans l'eau, nous semble être un argument suffisant pour repousser la formation d'un *sucrate*

sesquibasique aussi soluble. Ce qui précède démontre, en outre, la non-préexistence du *sucrate monobasique de chaux*, puisque ce composé ne renferme que 14 pour 100 de chaux. Quant à l'hypothèse, préférée par M. Peligot, d'un *sucrate monobasique ayant la propriété de dissoudre des quantités de chaux variables avec la densité des liquides sucrés*, nous ne pouvons croire à une pareille solubilité de la chaux, dans un *sucrate hypothétique* qui va jusqu'à *tendre* à la composition du *sucrate bibasique* (sucrate monohydraté d'hydrate de chaux) peu soluble dans l'eau.

Examinons maintenant si l'hypothèse de la formation immédiate du sucrate à 2 équivalents d'hydrate de chaux est admissible. Nous ne le croyons pas; car, si dans une dissolution sucrée maintenue à une température voisine de zéro, et contenant au moins 10 pour 100 de sucre, on verse rapidement un excès de chaux éteinte, et qu'on filtre, le liquide filtré se trouble peu à peu pour donner un dépôt de sucrate monohydraté d'hydrate de chaux. Cette précipitation du sucrate à deux proportions, à la même température que celle à laquelle on a dissous la chaux, nous semble être un argument suffisant pour rejeter l'hypothèse de sa formation en premier lieu.

Il ne nous reste plus qu'à voir si l'hypothèse de la formation immédiate du sucrate à trois proportions d'hydrate de chaux répond aux phénomènes observés. En premier lieu, elle rend compte de l'élévation de température qui se produit lorsqu'on verse de la chaux hydratée dans l'eau sucrée. De plus, le sucrate à 3 équivalents se dissout dans l'eau sucrée, pour former des dissolutions ayant les mêmes propriétés que celles obtenues par la réaction de la chaux hydratée sur l'eau sucrée; c'est-à-dire que l'alcool en précipite du sucrate à 2 équivalents; il en est de même du froid. La chaleur en sépare du sucrate à 3 équivalents.

La saturation ultime d'une dissolution sucrée, soit par de la chaux hydratée, soit par du sucrate à trois proportions,

est voisine de 24 pour 100; cette hypothèse de la formation immédiate du sucrate à 3 équivalents répond donc à tous les phénomènes. Aussi pensons-nous que lorsqu'on fait réagir l'hydrate de chaux sur l'eau sucrée, 3 équivalents d'hydrate de chaux se substituent aux 3 équivalents d'eau d'une molécule de sucre $C^{12}H^{8}O^{8}, 3HO$ pour former 1 équivalent de sucrate à 3 équivalents d'hydrate de chaux

$$C^{12}H^{8}O^{8}, 3(CaO, HO),$$

lequel reste dissous à la faveur du *sucre libre toujours indispensable à la réaction*. Si l'on élève la température d'une pareille dissolution, le sucrate à trois proportions d'hydrate de chaux, étant moins soluble à chaud qu'à froid dans l'eau sucrée, se précipite. Si, au contraire, on abaisse la température, il se forme du sucrate à 2 équivalents d'hydrate de chaux. On peut même, avec une dissolution sucrée saturée de sucrate à trois proportions d'hydrate de chaux, produire à volonté un précipité de ce sel, ou un de sucrate à 2 équivalents, ou enfin avoir un liquide parfaitement clair.

Les faits que nous venons d'exposer peuvent rendre compte de la différence des résultats obtenus par divers observateurs, quant à ce qui est relatif à la plus ou moins grande solubilité de la chaux dans l'eau sucrée. Nous avons constaté en effet que, non-seulement la quantité de chaux dissoute varie avec la température et avec la qualité de la chaux, mais encore avec la rapidité avec laquelle on la verse quand on opère à une basse température : cela tient à ce que, quand on opère lentement à une basse température, le sucrate à 3 équivalents, formé en premier lieu, a le temps de se transformer en sucrate à 2 équivalents qui fournit moins de chaux à la dissolution, puisque 1 équivalent de sucre, qui peut dissoudre à froid 2 équivalents de sucrate à 3 proportions, ne dissout aussi que 2 équivalents de sucrate à 2 proportions.

Disons enfin que l'hypothèse de la formation en premier

lieu d'un sucrate à 3 équivalents ne nous semble pas seulement applicable aux dissolutions de l'hydrate de chaux dans l'eau sucrée, mais aussi aux dissolutions de l'oxyde de plomb dans ce même liquide.

En résumant les principaux faits consignés dans ce Mémoire, on voit que nous avons :

1° Découvert un sucrate à 3 équivalents d'oxyde de plomb $C^{12}H^{8}O^{8}, 3PbO$, d'où nous avons déduit la formule du sucre anhydre $C^{12}H^{8}O^{8}$, et celle du sucre cristallisé $C^{12}H^{8}O^{8}, 3HO$;

2° Fait voir que, à la température ordinaire, l'action de l'hydrate de chaux sur les dissolutions sucrées ne produit pas de combinaison avec la totalité du sucre, comme l'admettaient tous les chimistes, mais un sucrate à 3 équivalents d'hydrate de chaux $C^{12}H^{8}O^{8}, 3(CaO, HO)$ avec une portion du sucre seulement, l'autre portion étant nécessaire pour dissoudre le sucrate formé;

3° Démontré que tous les précipités produits par l'alcool n'ont ni la composition, ni les propriétés qu'on leur attribuait : leur composition est constante; elle est représentée par la formule $C^{12}H^{8}O^{8}, HO, 2(CaO, HO)$;

4° Découvert que l'action du froid peut produire également du sucrate à 2 équivalents d'hydrate de chaux dans les dissolutions sucrées calcaires : cette action du froid, qui n'a été mentionnée par aucun chimiste, est cependant d'une importance considérable, comme cela ressort de ce qui a été dit dans ce Mémoire;

5° Constaté que le sucrate d'hydrate de chaux à 2 équivalents mis en suspension dans l'eau, ou dissous dans l'eau sucrée, est décomposé par la chaleur : il y a production de sucrate à 3 proportions d'hydrate de chaux et régénération d'une partie du sucre; ce qu'on peut exprimer par

l'équation

$$3[C^{12}H^{8}O^{8}, HO, 2(CaO, HO)]$$
$$= 2[C^{12}H^{8}O^{8}, 3(CaO, HO)] + C^{12}H^{8}O^{8}, 3HO;$$

6° Vérifié que la chaleur fait naître dans les dissolutions sucrées calcaires un précipité de sucrate à 3 équivalents d'hydrate de chaux. Ce fait est d'accord avec les observations de M. Peligot; mais nous différons avec ce chimiste sur l'interprétation : car, pour M. Peligot, ce corps serait produit par la décomposition de sucrates très-solubles dans l'eau, tandis que pour nous (qui avons démontré la non-existence de pareils sucrates, dans les conditions spécifiées par cet observateur), la chaleur ne fait que séparer un sucrate des liquides sucrés, dans lesquels il est moins soluble à la température de l'ébullition qu'à la température ordinaire.

Nous aurions bien à tirer quelques conséquences des faits qui viennent d'être exposés; mais elles auront mieux leur place dans un travail que nous ferons connaître prochainement, relatif à l'action de l'acide carbonique sur les dissolutions sucrées calcaires.

IODURE DE POTASSIUM ET RÉACTIONS COMPARÉES DES IODURES, BROMURES ET CHLORURES ALCALINS;

PAR M. PAYEN.

La médecine contemporaine fait souvent usage, avec succès, de l'iodure de potassium.

Dans ces derniers temps, l'attention de l'Académie fut appelée sur l'emploi de ce composé pour combattre les affections saturnines, application qui intéresse un grand nombre de travailleurs, notamment les cérusiers et les peintres.

Les applications du même iodure à l'ozonométrie ont,

de leur côté, pour but principal de fournir à l'hygiène des notions utiles.

En écoutant plusieurs importantes communications sur ce sujet, il m'a paru utile d'examiner l'iodure de potassium des diverses origines, dont disposent nos savants praticiens, afin de savoir si ces produits ont une constance de composition telle, qu'elle puisse donner le maximum de valeur aux observations médicales.

A cet égard, la base fondamentale sur laquelle repose une médecine progressive, qui de nos jours prend un caractère de plus en plus scientifique, m'a semblé nettement caractérisée dans l'écrit de M. Chevreul sur l'histoire de la médecine, publié à l'occasion d'une lecture de M. Cl. Bernard relative aux propriétés organoleptiques spéciales des six alcaloïdes de l'opium.

Après des essais nombreux entrepris sur les produits considérés comme purs, parmi ceux qui sont livrés habituellement, sous le nom d'iodure de potassium, à l'industrie, aux laboratoires et aux usages médicaux, je suis parvenu, soit à l'aide des réactions usitées en pareil cas, soit au moyen de réactions nouvelles, à reconnaître que tous les produits chimiques ou pharmaceutiques de cette espèce que j'ai pu me procurer offrent une alcalinité notable due à des proportions variables entre 2 $\frac{1}{2}$ et 6 centièmes de carbonate de potasse (1), que presque tous aussi contiennent de l'iode en excès.

A l'occasion de ces recherches expérimentales, j'ai obtenu en outre certains caractères des iodure et bromure de potassium qui ne se sont pas retrouvés dans les chlorures alcalins.

Les solutions saturées à la température de 22 à 24 degrés, soit d'iodure, soit de bromure de potassium, neutres

---

(1) Ces proportions ont été déterminées par la saturation avec la liqueur normale d'acide sulfurique.

ou légèrement alcalines ou acides, mises en contact avec la fécule amylacée à 4 équivalents d'eau, agissent sur elle à froid de manière à faire prendre à chacun de ses grains un volume 25 à 30 fois plus grand si le volume total du liquide le permet. Rien de semblable n'a lieu avec le chlorure de potassium ni avec le chlorure de sodium. Je me propose de décrire plus particulièrement aujourd'hui les phénomènes qui se passent à l'égard de l'iodure de potassium, soit à l'état pur, soit tel qu'il se trouve dans le commerce des produits chimiques et de la pharmacie.

On peut facilement épurer l'iodure commercial en saturant presque toute la potasse par l'acide iodhydrique, puis éliminant par l'acide sulfhydrique, l'ébullition, le repos et la filtration, l'iode qui s'y trouve très-généralement en excès.

La solution évaporée donne, par le refroidissement, des cristaux qui égouttés, lavés et séchés, ne renferment plus de substances étrangères (1).

Le composé cristallin ainsi préparé, pur et parfaitement neutre, agit sur la fécule avec une énergie telle, que 1 gramme de celle-ci délayé à froid dans 25 centimètres cubes d'une solution aqueuse saturée d'iodure à la température de 22 degrés se prend bientôt en une masse consistante, translucide, incolore.

La même réaction observée sous le microscope, en augmentant la proportion du liquide, montre chacun des granules féculents se gonflant au point d'occuper un volume 30 fois plus grand : toutes les couches internes concentriques et d'inégale cohésion sont dissoutes; il ne reste, outre des traces de substances étrangères, que la pellicule externe tellement amincie par suite de son extension considérable, que pour la discerner il faut amoindrir beaucoup

(1) Du moins n'ai-je trouvé dans l'iodure de potassium, chez les principaux fabricants de produits chimiques, ni chlorures ni iodates qui eussent exigé une épuration spéciale.

la lumière qui la traverse. Si l'on étend d'eau (10 fois s volume) la masse translucide de la fécule gonflée (p 25 centimètres cubes de solution pour 1 gramme), le li quide versé sur un filtre ne le traverse qu'avec une extrên lenteur, et cependant la solution limpide n'est nullemen visqueuse, car elle peut passer rapidement au travers d'u deuxième filtre. Cette solution contient presque la totalit de la substance organique, dont une solution d'iode accuse les fortes proportions par l'intensité de la coloration violette immédiatement produite.

C'est qu'effectivement il ne reste sur le filtre lavé que les pellicules énormément distendues qui obstruent ses pores, quoique difficilement pondérables. Elles sont d'ailleurs colorables en violet intense par l'iode. Les solutions d'iodure de potassium déterminent un gonflement de la fécule moindre et moins prompt à mesure qu'elles sont plus étendues d'eau : 1 volume de la solution saturée à la température de 22 à 24 degrés, étendu de 3 volumes d'eau, laisse la plupart des grains intacts ou légèrement gonflés, cette solution s'étant introduite en faible quantité par le *hile;* quelques grains seulement se montrent fortement gonflés. A 3 $\frac{1}{2}$ volumes d'eau et au delà, pour 1 volume de la solution saturée, le liquide n'exerce plus d'action sensible sur les grains de fécule.

L'iodure de potassium pur en solution est demeuré incolore en vase clos, non-seulement à la lumière diffuse durant plus de quinze jours, mais encore après avoir été exposé pendant deux heures aux rayons solaires. Il en a été de même de la fécule gonflée par 16 et jusqu'à 25 fois son volume de cette solution d'iodure épuré. Dans les mêmes circonstances, la solution d'iodure de potassium ioduré est colorée en jaune, et le magma translucide produit par elle sur la fécule se colore en violet. A l'abri de toute lumière, cet iodure de potassium alcalin, ioduré, ne manifeste en général aucune coloration jaune.

L'expérience suivante fut faite en vue de répéter, dans les conditions un peu différentes, les essais précédents et de vérifier une théorie récemment proposée de la décoloration de l'iodure d'amidon par la chaleur et du retour de cette coloration par le refroidissement. 8 centimètres cubes de solution d'iodure de potassium pur mélangés avec 5 décigrammes de fécule, dans un flacon rempli au quart de sa capacité et clos, ont formé un magma consistant, translucide, qui s'est conservé incolore à la lumière diffuse pendant huit jours. On a ajouté 32 centimètres cubes d'eau, puis agité fortement jusqu'à division complète. Le liquide, ayant alors été étendu de 12 fois son volume d'eau, contenait $\frac{1}{1040}$ de matière organique. Une partie de la solution obtenue limpide par la filtration lente prit avec l'iode en excès une coloration violette intense; soumise alors à une vive ébullition qui fit sortir du tube un tiers du liquide décoloré par cette température, le tube fut instantanément fermé sans y laisser rentrer l'air; plongeant alors l'extrémité inférieure du tube dans l'eau froide, on vit la coloration violette reparaître en ce point, puis se propager à mesure du refroidissement. Les mêmes phénomènes eurent lieu en chauffant et en refroidissant de même le tube clos une deuxième fois; mais la teinte était sensiblement affaiblie, sans doute par la déperdition de l'iode partiellement transformé en acide iodhydrique. On voit qu'à deux reprises il a pu rester dans le liquide décoloré, après l'ébullition, assez d'iode pour produire l'effet de teinture par le refroidissement, tandis qu'entre cette portion colorée et la superficie le liquide non encore assez refroidi restait incolore ou légèrement jaunâtre. Ainsi donc la disparition de la couleur violette par la chaleur est due à la dilatation des groupes de particules que leur contraction par le froid fait teindre de nouveau.

Il y a donc lieu de rectifier à cet égard ce qui a été dit récemment, que la disparition de la couleur serait unique-

ment due au dégagement de l'iode et que le retour de la coloration devait être attribué à la rentrée de l'iode momentanément porté à la superficie du liquide (1).

Toutes les réactions précitées ont également lieu lorsqu'on emploie pour ces expériences les produits livrés soit comme réactifs, soit comme médicaments; toutefois alors des différences notables peuvent caractériser ces produits plus ou moins impurs en général.

Si, par exemple, on opère sur l'iodure de potassium très-légèrement alcalin et contenant des traces d'iode en excès, la masse translucide des grains de fécule gonflés pourra demeurer incolore pendant une ou deux heures ou même une ou deux journées, puis elle se colorera en violet, plus vite à l'air qu'en vase clos, à la lumière que dans l'obscurité; la coloration commençant toujours à la superficie, ce phénomène m'a semblé pouvoir dépendre principalement de l'action de l'acide carbonique de l'air qui, transformant peu à peu le carbonate de potasse en sesqui et bicarbonate, laisserait l'iode, en excès, plus libre de réagir sur la fécule amylacée. D'ailleurs, on pouvait supposer que la lumière avait aussi exercé une influence sur l'espèce de dissociation entre l'iode en excès et l'iodure de potassium.

Trois séries d'expériences comparatives furent instituées en vue d'élucider ces questions : on fit passer, dans la solution saturée de l'iodure très-légèrement alcalin et ioduré qui ne colorait pas directement la fécule, un courant ménagé de gaz acide carbonique pendant quatre heures : la solution prit graduellement une teinte jaunâtre signalant la présence de l'iode mis en liberté. En effet, cette solution produisit immédiatement alors par son contact avec la fécule, outre le gonflement des grains, une coloration vio-

(1) Des phénomènes semblables se produisent lorsqu'on chauffe et que l'on refroidit de même localement une solution filtrée contenant 5 millièmes de fécule et en opérant dans un tube ouvert ou clos.

lette. La même expérience, répétée sur l'iodure de potassium, ne manifesta ni la teinte jaune de la solution, ni la coloration immédiate de la fécule gonflée.

Un courant d'air atmosphérique produisit en cinq heures la coloration jaune de la solution saturée de l'iodure de potassium légèrement alcalin et ioduré, tandis que dans la même solution l'air, dépouillé d'acide carbonique, ne produisit pas cette coloration; dans le premier cas, on pouvait donc attribuer à l'acide carbonique l'effet observé.

Je me suis en outre proposé de constater l'influence que pourrait exercer, sur la séparation de l'iode, le concours des affinités de l'oxygène pour le potassium, de l'acide acétique pour la potasse, enfin de l'iode pour la substance féculente, en agissant soit sur l'iodure contenant un très-léger excès d'iode, soit même sur l'iodure épuré. Les expériences ont paru justifier l'hypothèse qui les avait fait entreprendre; elles ont donné un moyen simple, très-sensible, de distinguer à l'instant le composé pur de l'iodure de potassium faiblement ioduré. Dans ce dernier cas, en versant dans la solution d'iodure un très-minime excès d'acide acétique sur la saturation exacte, on observa une teinte jaunâtre, et toujours alors, en mélangeant avec la solution 4 ou 5 pour 100 de son poids de fécule amylacée, on vit apparaître dans toute la masse une coloration violette plus ou moins foncée.

En opérant de la même manière sur la solution saturée d'iodure de potassium pur, il n'y eut pas de coloration jaunâtre au moment où fut versé le minime excès d'acide acétique; puis, lorsqu'on ajouta la fécule, celle-ci, bientôt gonflée, produisit un magma translucide et incolore.

Dans le tube aussitôt bouché, dont les 0,3 seulement avaient été remplis, on aperçut, après quelques instants, d'abord sur les parois du tube où adhérait une couche mince du mélange, puis au niveau du liquide alors pris en masse, une coloration violette qui devint plus intense et se

propagea peu à peu parallèlement à la superficie. Toute la portion située au-dessous de cette couche supérieure (dont l'épaisseur manifestée par sa coloration violette s'accrut graduellement) conservait sa blancheur et sa translucidité primitives jusqu'au moment où, au bout d'un temps plus ou moins long suivant son épaisseur, la coloration de la masse supérieure, pénétrant toujours plus avant, arrivait au fond du tube (1).

Dans le cours de mes recherches sur l'iodure de potassium des diverses origines, et sur l'iodure épuré, j'ai obtenu plusieurs résultats nouveaux qu'il me semble utile de faire connaître.

J'indiquerai d'abord quelques autres caractères distinctifs entre l'iodure de potassium et les chlorures alcalins; je signalerai ensuite une propriété de cet iodure tendant, sous certaines conditions, à le rendre plus impur par la cristallisation à laquelle on a recours, cependant, en vue de l'épurer.

Ces faits seront succinctement exposés, toutefois avec les détails nécessaires pour que l'on puisse facilement répéter les expériences.

Dans 5 centimètres cubes d'une solution d'iodure de potassium saturée à la température de 24 degrés, on a délayé 1 décigramme de fécule; les grains gonflés en quelques secondes formèrent une sorte de mucilage graduellement

---

(1) Dans cette curieuse expérience, il m'a semblé que l'iodure employé étant complétement exempt d'iode en excès, l'influence de l'oxygène de l'air paraissait évidente. Afin d'essayer de m'en assurer directement et de constater que la triple influence supposée était nécessaire pour que l'iodure de potassium pur cédât de l'iode à la fécule, j'ai répété l'expérience dans le gaz azote, et alors à peine des traces de coloration violette apparurent. La présence de l'oxygène paraissait donc indispensable, et dans ce dernier cas la coloration avait lieu même dans l'obscurité.

Toutefois, je n'oserais encore me prononcer sur la théorie très-délicate de cette réaction complexe qui d'ailleurs offre parfois des variations à étudier.

épaissi. Au bout de vingt-quatre heures, 35 centimètres cubes d'eau y furent ajoutés, et, une heure après, le mélange, représentant 40 centimètres cubes pour 1 décigramme ou 400 centimètres cubes de liquide pour 1 gramme de fécule, versé sur un filtre préalablement lavé et encore tout humide, laissa passer la plus grande partie de la solution en quatre heures et presque la totalité en vingt-quatre heures.

L'addition à cette solution limpide de l'iode en léger excès y produisit une coloration violette intense. La substance organique teinte par l'iode se trouva contractée sous l'influence de l'iodure de potassium : elle apparut effectivement en flocons séparés en suspension, qui peu à peu se réunirent au fond du tube.

Ainsi donc, l'iodure de potassium, qui d'abord avait gonflé considérablement et en très-grande partie dissous la substance amylacée, contractait cette substance unie à l'iode, comme le font la plupart des sels neutres et des acides.

La contraction due à l'iodure de potassium est même plus prononcée que celle effectuée par les chlorures de potassium et de sodium : en effet, les précipités d'iodure d'amidon produits par ces deux derniers composés dans une solution faite par l'eau bouillante, à $\frac{1}{300}$ de fécule, se dissolvent et se décolorent subitement au contact d'un léger excès d'ammoniaque, tandis que, même en dose plus faible de $\frac{1}{400}$, la substance amylacée dissoute à froid par l'iodure de potassium donna par l'iode un précipité de semblable apparence, mais qui, au lieu de disparaître instantanément au contact de l'ammoniaque, ne céda que très-graduellement à l'action de cette base, passant par des teintes peu à peu affaiblies, en deux heures et demie ou quatre heures, du violet bleuâtre au violet rouge, puis au rose orangé, enfin au jaune pâle très-légèrement ambré, avant de disparaître entièrement.

Ainsi, l'iodure de potassium, qui exerce à froid sur la fécule une action dissolvante énergique dont les chlorures alcalins sont entièrement dépourvus, contracte cependant avec une plus grande énergie que ces derniers et rend plus stable la même substance organique unie à l'iode. C'est encore là un caractère qui tend à séparer les deux chlorures alcalins de l'iodure de potassium.

Entre les chlorures de potassium et de sodium eux-mêmes, j'ai maintes fois observé une différence de réaction sur l'iodure d'amidon (dans la solution précitée à $\frac{1}{100}$ de fécule) : cet iodure bleu, précipité par la solution saturée de chlorure de potassium ($\frac{1}{3}$ du volume total), puis décoloré par un petit excès d'ammoniaque, perdit totalement, en moins d'une heure, la propriété de reprendre directement une coloration bleue par la saturation avec l'acide acétique en excès; dans les mêmes conditions, le chlorure de sodium laissa, durant plus de dix heures, à l'iodure d'amidon décoloré, la propriété de reprendre, par la saturation, une couleur bleue intense; il ne perdit entièrement cette propriété peu à peu affaiblie, qu'après un laps de temps de quarante-huit heures.

Dans des essais d'épuration de l'iodure de potassium par le procédé que j'ai décrit d'après Gerhardt et M. Chancel, et qui peut donner de très-bons résultats, plusieurs occasions se sont offertes de constater l'une des causes d'irrégularités de composition et des propriétés de cet iodure.

Après avoir concentré la solution très-légèrement alcaline jusqu'au terme où elle est saturée pour la température de 90 degrés, le refroidissement gradué donna une cristallisation nette.

L'eau mère fut décantée, mise à part; les cristaux, égouttés, lavés, furent dissous à l'eau pure. Ces deux liquides ayant été soumis comparativement à l'épreuve rigoureuse de l'acide acétique en excès minime, puis de la fécule à l'état normal (4 à 5 centièmes), il fut dès lors

facile de reconnaître que l'eau mère ne renfermait pas d'iode au delà des proportions constituantes du composé neutre, tandis que les cristaux redissous présentaient des traces d'iode en excès sur la composition définie d'un équivalent d'iode uni à un équivalent de potassium.

L'affinité qu'exerce sur l'iode l'iodure de potassium, au moment de sa cristallisation, peut donc lui faire absorber ce corps au point que l'eau mère s'en trouve débarrassée (1).

Des recherches ultérieures seront nécessaires pour savoir si une solution plus ou moins étendue d'iodure de potassium, même pur, ne pourrait être altérée durant la concentration sous les influences combinées de la chaleur, de l'oxygène et de l'acide carbonique de l'air ambiant.

Quoi qu'il en soit, ces observations montrent la nécessité de faire disparaître toute trace d'iode en excès dans la solution avant la cristallisation de l'iodure de potassium; elles signalent une des causes de l'irrégularité de composition et de certains effets de cet iodure que l'on aurait pu croire épuré parfaitement à l'aide de cristallisations répétées.

Conclusions.

1° L'iodure de potassium des différentes origines, livré comme réactif ou comme médicament, contient en général du carbonate de potasse et de l'iode en excès.

2° L'iodure de potassium, soit pur, soit légèrement alcalin et ioduré en solution aqueuse saturée, peut gonfler les grains de la fécule au point d'accroître de 25 à 30 fois leur volume, dissolvant la substance interne et donnant à la couche externe une énorme extension.

3° Le bromure de potassium produit des effets semblables.

---

(1) Toutes ces expériences ont été faites dans des tubes que l'on bouchait après chaque addition. Quelques-uns de ces phénomènes difficiles à expliquer dépendaient peut-être de traces d'acide sulfhydrique retenu même après la concentration du liquide.

4° Les chlorures de potassium et de sodium ne donnent lieu ni au gonflement de la fécule ni à la dissolution de la substance amylacée.

5° La solution aqueuse saturée d'iodure de potassium, étendue de 3 ½ volumes d'eau et au delà, est inerte à froid sur la fécule.

6° L'acide carbonique met partiellement en liberté l'iode de l'iodure de potassium légèrement alcalin et ioduré.

7° L'air atmosphérique peut produire un effet analogue : son action cesse s'il est dépouillé d'acide carbonique.

8° L'iodure de potassium pur en solution saturée, dans un vase diaphane clos, reste très-longtemps incolore à la lumière diffuse et plus de deux heures au soleil. La fécule gonflée à froid par 16 à 25 fois son volume de cette dissolution reste incolore dans ces deux circonstances.

9° Dans les mêmes conditions, la solution d'iodure de potassium ioduré légèrement alcalin est coloré en jaune : son empois translucide, ainsi produit à froid, se teint graduellement en violet.

10° On reconnaît immédiatement des traces d'iode en excès dans l'iodure de potassium, à l'aide d'un minime excès d'acide acétique qui produit une teinte jaune dans la solution et de 2 à 5 centièmes de fécule amylacée, celle-ci manifestant aussitôt la coloration violette. Si l'iodure était pur, la solution resterait incolore, et toute la masse des granules gonflés par cette solution ne prendrait pas immédiatement une coloration violette.

11° La propriété remarquable des bromure et iodure de potassium offre un moyen de plus de caractériser les granules amylacés dans les tissus végétaux.

12° Le gonflement des couches concentriques de la fécule et leur dissolution presque intégrale par le bromure et l'iodure de potassium, qui sont inertes sur la cellulose; l'action du réactif de Schweitzer, qui dissout à l'instant la cellulose pure, tandis qu'il maintient, par son excès même

et durant plusieurs années, les granules féculents gonflés, occupant environ 20 fois leur volume primitif, unis à l'oxyde de cuivre mais non dissous; enfin le gonflement à froid de la fécule et sa dissolution à chaud dans la solution de chlorure de zinc, observés par M. Béchamp, tous ces faits concourent à démontrer que la cellulose et l'amidon, doués d'une composition identique et de plusieurs propriétés différentes, sont isomères; qu'ainsi on ne peut admettre, avec M. Nageli, que les grains de fécule soient composés de cellulose et de granulose, ni, à plus forte raison, qu'il s'y trouve, conformément aux vues du même savant, six principes immédiats distincts.

Sans doute il y a dans chaque grain de fécule des couches superposées, douées de propriétés spéciales qui se manifestent surtout au contact de l'iode et peuvent y faire admettre deux substances différentes; mais, comme plusieurs moyens de désagrégation ramènent l'identité des effets de l'iode, que la diastase neutre ainsi que divers acides transforment simultanément ou successivement les deux parties en dextrine et en glucose, il semble permis de considérer toute la masse des grains amylacés comme formée d'un seul principe immédiat en couches concentriques qui offrent des différences notables dans leurs degrés multiples de cohésion.

Les faits nouveaux, ainsi que les faits antérieurs, prouvent que, sauf des traces de substances étrangères, chaque grain de la fécule épurée présente des couches concentriques douées d'une cohésion graduellement moindre pour chacune d'elles, comme pour toute la masse du grain, de l'extérieur à l'intérieur ou de la périphérie au centre.

13° Je crois avoir démontré qu'en présence d'un excès d'iode les phénomènes de décoloration et de coloration alternatives de l'iodure d'amidon, par la chaleur et le refroidissement, tiennent à un écartement des particules amylacées, puis à une contraction qui fait apparaître le

phénomène de teinture de ces particules groupées, et non à la volatilisation et au retour de l'iode.

14° Pour obtenir l'iodure de potassium pur, il est nécessaire que toute trace d'iode en excès ait disparu de la solution au moment où cet iodure cristallise.

15° L'iodure de potassium qui gonfle avec tant d'énergie à froid, et dissout presque entièrement les granules amylacés, a cependant le pouvoir de contracter l'iodure d'amidon plus fortement que les chlorures de potassium et de sodium.

16° Le dernier de ces deux chlorures maintient beaucoup plus longtemps dans l'iodure d'amidon, décoloré par l'ammoniaque, la propriété de reprendre une coloration bleue au contact de l'acide acétique en excès.

17° En ce qui touche l'iodure de potassium destiné à la thérapeutique, il est désirable que ce composé soit administré à l'état pur; que si, dans certains cas, le médecin voulait prescrire l'iodure de potassium ioduré, on devrait y ajouter l'iode en proportions dosées exactement et suivant la prescription : on aurait alors un deuxième médicament susceptible d'offrir plusieurs variétés.

18° L'analogie remarquable que présente, dans le phénomène du gonflement des granules amylacés, le bromure avec l'iodure de potassium, me semblerait de nature à provoquer de nouvelles expériences physiologiques comparatives sur ce bromure qui, dans cette réaction et de même que l'iodure, diffère entièrement des chlorures alcalins.

Presque tous les phénomènes signalés dans ce Mémoire peuvent être reproduits facilement, par des expériences démonstratives, dans un cours de Chimie expérimentale.

Les réflexions suivantes ont été suggérées à M. Chevreul par le Mémoire de M. Payen :

A une époque où les médecins commencent à apprécier l'avantage de l'emploi en thérapeutique des *espèces chimiques*, telles qu'un *sel de morphine*, un *sel de quinine*, *etc.*,

au lieu d'une matière complexe indéfinie comme le sont l'*opium*, les décoctions ou infusions d'une écorce, d'une racine, etc., il est nécessaire que les médecins aient égard aux conséquences qui se déduisent des recherches de M. Payen, puisque l'*iodure de potassium* à l'état pur est une *espèce chimique*, et qu'en le prescrivant avec la connaissance précise de ses propriétés organoleptiques, le médecin sait ce qu'il en attend. Mais si cet *iodure* contient, comme M. Payen vient de le dire, du *carbonate de potasse*, de l'*iode en excès*, ce n'est plus une *espèce pure*, car le *carbonate de potasse* et l'*iode en excès à la composition de l'iodure de potassium* agissent autrement que cet *iodure de potassium défini*.

Il importe donc que le médecin ne soit pas exposé à être trompé en employant *autre chose* que ce qu'il *veut employer avec connaissance de cause*.

Les expériences de M. Payen sur la réaction de l'*iodure* ou du *bromure de potassium* et de l'amidon, si différente de celle du *chlorure de potassium* ou du *chlorure de sodium* et de l'amidon, sont très-intéressantes au point de vue de l'étude des *propriétés organoleptiques*.

Il serait bien à désirer que le public trouvât toujours chez les pharmaciens des *espèces chimiques pures*, et non de ces *espèces mélangées* dont M. Payen vient de parler.

DE L'OZONE COMME ÉLÉMENT MÉTÉOROLOGIQUE;

PAR M. le Dr TH. BOECKEL.

En 1862 j'ai publié dans la *Gazette médicale de Strasbourg* mes *Recherches sur l'ozone*, fruits de sept années d'observations consécutives : 1854 à 1860 (1). J'ai continué

(1) Voyez aussi *Observations ozonométriques et revue critique de quelques publications sur l'ozone*, dans la *Gazette médicale de Strasbourg*, 20e année, p. 67.

depuis à m'occuper de cet élément météorologique. Les résultats obtenus de 1861 à 1864 inclusivement m'autorisent à confirmer en grande partie les conclusions de mon premier travail.

I. Ozone.

Moyennes annuelles de onze années.

1re série.	
1854.	3,72
1855.	3,34
1856.	4,30
1857.	3,78
1858.	4,28
1859.	3,84
1860.	3,76

Moyenne = 3,86 = 3,86 des sept années.

2e série.	
1861.	3,63
1862.	5,03
1863.	5,96
1864.	5,02

Moyenne = 4,91 = 4,91 des quatre années.

Moyenne générale = 4,39 des onze années.

On sera sans doute saisi, au premier coup d'œil, des différences entre les moyennes fournies par les quatre dernières années (2e série) et celles inscrites pour les sept années antérieures (1re série). En effet, la moyenne générale des quatre dernières années est de 4.91, tandis que celle de la 1re série n'est que de 3,86.

La cause de cette différence tient à une exposition vicieuse durant les sept, je dirai même les huit premières années de mes observations, exposition où l'instrument a dû subir des influences destructives de l'ozone et que j'ai fini par reconnaître. Il n'en reste pas moins constant que la marche

générale de la présence de l'ozone est la même dans les deux séries d'observations.

La moyenne ozonométrique pour les onze années d'observations équivaut à 4,39 par année moyenne, variant entre un minimum de 3,34 en 1855 et un maximum de 5,96 en 1863.

Je me sers de l'ozonomètre de M. le professeur Schœnbein, dont la division s'étend de 0 à 10.

II. Ozone.

Moyennes mensuelles des deux séries.

	MATIN.	SOIR.	MOYENNE.
Janvier	5,52	2,89	4,20
Février	5,38	2,80	4,09
Mars	5,28	4,49	4,89
Avril	5,50	5,00	5,25
Mai	5,95	5,63	5,79
Juin	5,18	5,24	5,21
Juillet	4,43	4,66	4,54
Août	4,30	4,47	4,38
Septembre	4,40	4,52	4,46
Octobre	3,51	2,62	3,08
Novembre	4,21	2,16	3,19
Décembre	4,88	2,36	3,62
Moyennes	4,88	3,90	4,39

Huit fois sur douze, de janvier en mai et d'octobre en décembre, la moyenne du matin est plus forte que celle du soir ; quatre fois seulement sur douze l'inverse a lieu, pour les mois de juin, juillet, août et septembre, et encore cela ne s'offre-t-il pas constamment et seulement dans des proportions minimes pour ce qui concerne les quatre mois d'été ou voisins de l'été.

Au contraire, la différence est en moyenne de 1 degré entre le matin et le soir. Moyenne générale du matin, 4,88 ;

soir, 3,90. Cela est surtout vrai pour les mois d'hiver et du printemps, où le fait est constant. En été (juin, juillet et août) il arrive très-souvent, mais seulement à partir de juillet, que l'ozone est plus fortement accusé le soir que le matin. Avec le premier mois d'automne, avec septembre, les indications du matin et du soir tendent à s'égaliser; mais en octobre, novembre et décembre l'ozonoscope indique, sans exception aucune, moins d'ozone le soir que le matin, et cela a lieu dans une progression si constante et si accentuée, qu'en décembre il arrive quelquefois que l'ozone du soir n'atteint plus même le tiers de celui du matin, comme par exemple en 1864, où la moyenne de septembre était de 5,27 matin et soir :

Celle d'octobre. . .	4,58 le matin et	2,71	le soir;
» de novembre.	4,37	»	3,00	»
» de décembre. .	3,32	»	0,58	»

Au commencement de l'année, les indications du matin restent considérables jusqu'au sixième mois, puis elles baissent, tandis que celles du soir, faibles d'abord, s'élèvent à partir du troisième mois jusqu'à égaler celles du matin; à partir du sixième mois, l'ozone baisse matin et soir insensiblement, plus ou moins. Cet abaissement continue, avec cette différence, qu'il est notablement plus apparent le soir que le matin.

Cette vérité ressortira encore plus clairement de l'examen de l'ozone aux différentes saisons, car on manquerait de clarté, si on voulait toujours rapporter ces phénomènes aux divisions de l'année civile.

III. Ozone selon les saisons.

Moyennes d'une série de onze années.

MOYENNE.	HIVER.	PRINTEMPS.	ÉTÉ.	AUTOMNE.	MOYENNE annuelle.
Matin.	5,26	5,57	4,59	4,05	4,87
Soir.	2,69	5,04	4,79	3,12	3,91
Générale.	3,97	5,31	4,69	3,58	4,39

Il y a deux maxima qui se produisent le matin, en hiver et au printemps, ce dernier plus élevé. Il y a deux minima le soir : le plus faible en hiver et le plus fort en automne. Cependant, les deux minima ne compensent pas les deux maxima. Il en résulte que, quoique la moyenne du soir en hiver soit plus faible que celle d'automne, la moyenne générale d'hiver reste cependant supérieure à celle d'automne.

C'est le printemps qui présente le maximum d'ozone. Il en fournit beaucoup le soir et plus encore le matin. L'hiver en offre peu le soir, mais il est riche le matin. L'automne, tout en produisant plus le soir que l'hiver, reste très-inférieur à celui-ci pour ce qui regarde le chiffre du matin; de là, son infériorité : l'été n'est pour l'ozone qu'une saison intermédiaire. L'ozone participe souvent pour le mois de juin aux avantages du printemps, et le mois d'août se ressent parfois de l'influence désozonisante de l'automne. L'été semble soumis en grande partie aux influences locales accidentelles et essentiellement variables du milieu.

IV. Ozone.

Maxima absolus et relatifs en sept ans ou en quatre ans.

	Maximum absolu						Maximum relatif des quatre ans.			
	Des sept ans.			Des quatre ans.						
	Matin	Soir	Total	Matin	Soir	Total	Matin	Soir	Total	
Janvier.	3	5	8	2	1	3	37	33	70	Pour les sept années, *voir* mon travail de 1862.
Février..	5	2	7	1	2	3	35	35	70	
Mars....	"	"	"	2	"	2	36	34	70	
Avril...	3	1	4	2	1	3	36	35	71	
Mai.....	7	5	12	1	1	2	37	35	72	
Juin....	1	"	1	1	1	2	36	35	7	
Juillet..	"	"	"	"	"	"	33	31	64	
Août....	1	"	1	1	"	1	33	32	65	
Sept....	"	"	"	2	1	3	38	34	72	
Octobre	1	"	1	1	"	1	35	32	67	Les résultats des sept années sont 723, 683 = 1411 en somme; d'où les nombres 61, 57 = 118 soit, pour 7 ans, 9 et 8 = 17, comme ci-contre
Nov...	3	1	4	"	2	2	36	35	72	
Déc....	8	4	12	1	1	2	35	36	71	
							427	408	835	
Total..	32	18	18	14	10	24	36	34	70	
	ou 7 fois en une année.			ou 6 fois en une année.			soit par an 9 et 8 = 17.			

Les zéros ozone suivent une certaine marche plus ou moins constante; ils se produisent avec une certaine régularité, et l'absence de l'ozone est liée à une certaine fixité de la constitution atmosphérique. En est-il de même du maximum absolu? Pourrons-nous dire que lorsqu'il y a peu de zéros, il y aura souvent 10 degrés à l'ozonomètre? Nullement. S'il est incontestablement démontré que le mois de mai est le plus riche en ozone, que les mois d'octobre et de novembre sont généralement les plus pauvres, ce qui s'étend même quelquefois au mois de décembre (comme en 1864), il n'en résulte pas que le mois de mai

ait également l'avantage d'offrir le plus souvent le maximum absolu.

Les productions vives et subites d'ozone sont souvent dues à ce que nous nommerons avec les chimistes des états naissants, à de fortes précipitations atmosphériques ou à des combinaisons nouvelles qui, au moment de leur éclosion, sont toujours plus ou moins accompagnées d'états électriques.

Ainsi, le 19 février 1865, il y a eu à 2 heures du matin une chute de neige subite et forte avec un vent de tempête, et au matin l'ozonomètre marquait 10 degrés comme la veille au matin, où il y avait également une précipitation atmosphérique considérable. Il serait intéressant, en conséquence, de savoir comment se comporte l'ozonomètre à proximité des volcans.

Le mois de mai est le plus riche. Quant à l'époque à laquelle se produit le maximum absolu, elle diffère chaque année et nous ne trouvons pas de mois favorisé. D'après nos premières observations, ce serait aux mois de mai et de décembre que reviendrait le maximum absolu, puis à janvier et février.

La saison d'hiver a fourni en sept ans	27 fois 10 degrés.
» du printemps a fourni en sept ans.	16 »
» d'été a fourni en sept ans.........	2 »
» d'automne a fourni en sept ans....	5 »
	50 soit 7 fois en une année.

En 1861 il n'y a eu dans toute l'année qu'une fois en mars et deux fois en décembre un maximum de 10, donc 3 pour un an.

En 1862	l'hiver offre......	6 fois	10 degrés
»	le printemps offre..	1	»
»	l'été offre.........	0	»
»	l'automne offre.....	3	»
		10 pour un an.	
En 1863	l'hiver offre......	4 fois	10 degrés.
»	le printemps offre..	22	»
»	l'été offre.........	9	»
»	l'automne offre....	7	»
		42 pour un an.	

Enfin, en 1864, pendant toute l'année, nos registres n'accusent qu'une fois le maximum en décembre, quoique, en somme, il y ait eu relativement beaucoup d'ozone pour chaque mois en moyenne, à l'exception, toutefois, de ce même mois de décembre, qui seul a accusé 10 degrés.

En 1865 le maximum 10 degrés est arrivé une fois en janvier et quatre fois déjà du 1er au 20 février.

N'oublions pas de dire qu'en 1863, année à ozone exceptionnelle, il y a eu 39 orages, et en 1864 seulement 22, avec beaucoup de brouillards (70 fois).

Nous conclurons de tout cela qu'il est difficile de préjuger quelque chose au sujet des maxima ozonés absolus. Il paraît indubitable toutefois que le degré 10° de l'ozonomètre se rencontre plus souvent en hiver qu'en été. En outre, le tableau IV, maxima absolus des deux séries, fait voir clairement que le maximum se produit plus souvent le matin que le soir. Ce rapport est dans la 1re série de 32 à 18, ou à peu près comme 2 à 1, et dans la 2e série comme 3 à 2.

V. Ozone.

Minima des quatre années 1861 à 1864, ou absence d'ozone.

.	MATIN	SOIR	TOTAL	MOYENNE en 1 an par mois.	EN 4 ANS 0 matin et soir à la fois ou en 24 h.	EN 7 ANS.	
Janvier...	16	65	81	20 $\frac{1}{4}$	13	23	
Février...	21	51	72	18	22	9	
Mars.....	13	19	32	8	8	5	
Avril.....	7	12	19	4 $\frac{3}{4}$	3	2	
Mai......	3	7	10	2 $\frac{3}{4}$	Jamais.	Jamais.	Défaut d'ozone.
Juin......	3	1	4	1	Id.	3	
Juillet....	4	1	5	1 $\frac{1}{4}$	Id.	8	
Août......	17	7	24	6	6	11	
Septembre.	13	6	19	4 $\frac{3}{4}$	2	16	
Octobre...	39	45	84	21	20	52	
Novembre.	27	74	101	25 $\frac{1}{4}$	25	51	
Décembre.	29	64	93	23 $\frac{1}{4}$	23	34	
Total..	192	352	544	136	122	214	
48 + 88 = 136				dont	dont		
Dans les 7 années les rapports sont :				48 mat. 88 soir.	30 $\frac{1}{2}$ en 1 an pour les 4 années et pour les 7 années		
59 + 102 = 161							

Il y a, en onze ans, 1671 zéros d'ozone, ou, en d'autres termes, il y a eu absence d'ozone 1671 fois aux observations, soit du matin, soit du soir; 605 le matin et 1066 fois le soir; pour une année, 55 zéros ozone le matin, et le soir 97 zéros.

Prises isolément, les deux séries fournissent les mêmes résultats. Pour les quatre ans, le rapport entre le matin et le soir est comme 48:88 ou 10:18.

La 1re série des sept ans fournit 59:102 ou 10:17.

Le grand nombre de zéros en janvier et février aux observations du soir est un fait constant, ainsi que la plus

grande quantité en octobre, novembre et décembre, c'est-à-dire aux mois les plus froids. Le mois qui offre le plus de zéros le soir en reçoit son rang relativement à l'absence de l'ozone. Cela ne veut pas dire que les mois où le minimum (0°) se produit le plus souvent sont ceux où le maximum (10°) est le plus rare. Le degré 10° ne se voit guère dans les mois de mars, juin, juillet, août et septembre, où il y a relativement peu de zéros. C'est au contraire en décembre, janvier et février qu'il faut s'attendre à trouver les plus fréquentes inscriptions du maximum 10 degrés. En effet, après mai, qui prime tous les autres mois, en tout ce qui dénote la production énergique de l'ozone, c'est l'hiver (décembre, janvier et février) qui accuse le plus souvent le maximum absolu 10 degrés.

Les deux dernières colonnes du tableau des maxima nous font connaître combien de zéros d'ozone il y a eu matin et soir en même temps, ou combien de fois il y a eu absence d'ozone pendant vingt-quatre heures. Or, nous y apprenons que cela n'est jamais arrivé en mai en onze ans, ni en juin et juillet de la série de quatre ans, tandis qu'en octobre, novembre, décembre cela est arrivé très-souvent, et encore assez souvent pour janvier et février.

Dans les deux séries l'ozone a fait défaut 30 $\frac{1}{2}$ fois par année et pendant vingt-quatre consécutives.

En 1861, il n'y a jamais eu de mois où il n'y ait eu au moins quatre zéros.

En 1862, au contraire, il y a eu trois mois (avril, mai et juin) pendant lesquels il ne s'est pas manifesté une seule fois absence d'ozone, et en juillet et août il n'y a eu qu'un zéro pour chacun de ces deux mois d'été.

En 1863, nous n'avons pas eu à inscrire un seul zéro de mai à septembre inclusivement.

En 1864, mai, juin, juillet sans zéros.

Ce que nous venons d'exposer dans tout ce qui précède prouve :

1° Qu'il se produit beaucoup plus d'ozone au printemps qu'à toute autre époque de l'année;

2° Que le mois de mai est toujours et partout plus riche en ozone que tous les autres mois;

3° Qu'en octobre et novembre, il s'en produit le moins;

4° Que juin se comporte jusqu'à un certain point comme un mois de printemps, que septembre participe plutôt aux mois d'été qu'aux mois d'automne;

5° Que le soir il y a constamment *moins* d'ozone qu'au matin, de janvier à juin; qu'il en est de même d'octobre à décembre inclusivement;

6° Qu'il y en a *plus* le soir que le matin, aux mois de juillet, août et septembre;

7° Que les maxima relatifs n'offrent pas de variations bien tranchées quant aux écarts du matin et du soir;

8° Que les maxima, en général, appartiennent de préférence aux deux derniers mois de l'année et aux cinq premiers;

9° Que les mois d'été, tout en n'offrant que plus rarement des absences d'ozone, sont ceux qui montrent les plus faibles maxima relatifs et plus rarement encore le maximum absolu;

10° Que les minima ou zéros arrivent le plus souvent aux trois derniers et aux deux premiers mois de l'année;

11° Qu'il n'y a pas d'exemple d'une absence complète d'ozone pendant vingt-quatre heures en mai, qui seul a ce privilége, et qu'il appert de nos tableaux statistiques que les mois de mai, de juin et de juillet n'ont offert, tant aux observations du matin qu'à celles du soir, que dix fois zéro au maximum pendant quatre ans et quatre au minimum dans le même laps de temps;

12° Enfin, qu'il paraît réellement que certaines années (comme par exemple 1862 et 1863) se montrent exceptionnellement riches en ozone.

Comment expliquer ces faits, ces variations, ces modifi-

cations qui surviennent dans l'atmosphère? D'où vient cette électrisation de l'oxygène à certaines époques seulement? Il y a là un retour régulier engendrant des effets identiques. Quelles sont les lois qui président à ces modifications de l'air? Où est la cause? où est l'effet? Est-ce le réveil de la nature au printemps qui engendre plus d'ozone? Est-ce l'extinction de la vie végétale vers l'hiver qui assoupit l'électricité atmosphérique? Mais alors pourquoi les mois d'été, les mois à orages, n'en offrent-ils pas plus que ceux du printemps?

La tension électrique, plus forte par les froids secs, donne-t-elle lieu à l'apparition du maximum que nous voyons plus souvent par le froid sec?

Les froids humides, les brouillards surtout, coïncident toujours avec l'absence d'ozone. Les années 1862 et 1863 avaient été des années exceptionnelles à ozone. Or, en 1862 et 1863, il y a plus d'orages qu'à l'ordinaire et un peu moins de brouillards.

En 1861,	19	orages et	59	brouillards
En 1862,	28	»	53	»
En 1863,	39	»	66	»
En 1864,	22	»	70	»

Pourquoi l'observation du matin, qui enregistre l'action ozonisante de la nuit, nous offre-t-elle plus d'ozone que celle du soir, résultat des effets du jour? Serait-ce parce que le phénomène gagne les régions supérieures et n'exerce plus son action à quelques mètres au-dessus du sol? Ce qui est certain pour moi, c'est qu'au haut de la cathédrale de Strasbourg (*voir* mon travail sur l'ozone de 1862), l'ozonomètre accuse constamment des degrés plus ou moins élevés, même lorsque l'instrument reste à zéro à la hauteur d'un étage. Ce qui est démontré encore, c'est que certaines localités dénotent toujours l'absence de cet élément météorologique (voir *ibid.*), et qu'il y a des conditions atmo-

sphériques avec lesquelles l'ozone est plus ou moins incompatible. Ce qui est encore avéré, c'est que les états naissants donnent lieu à une production insolite d'ozone, à l'inverse des brouillards et des stagnations atmosphériques.

VI. Baromètre.

Maximum, minimum et moyenne avec variation de onze années et ozone des onze années 1854 *à* 1864.

	BAROMÈTRE.				OZONE.		
	Moyenne.	Maximum	Minimum	Différenc.	Matin.	Soir.	Moyenne.
Janvier. .	750,74	763,73	736,33	27,00	5,52	2,89	4,20
Février . .	50,62	61,42	36,90	24,52	5,38	2,80	4,09
Mars. . . .	46,52	60,04	31,74	28,30	5,28	4,49	4,89
Avril. . . .	48,66	58,18	39,26	18,95	5,50	5,00	5,25
Mai. . . .	47,23	55,82	39,31	16,50	5,95	5,63	5,79
Juin.	48,81	57,29	42,31	14,98	5,18	5,24	5,21
Juillet. . .	49,68	57,55	43,32	14,23	4,43	4,66	4,54
Août . . .	50,23	57,39	41,42	15,97	4,30	4,47	4,38
Septemb.	49,89	58,64	41,17	17,47	4,40	4,52	4,46
Octobre. .	49,27	58,42	35,81	22,61	3,54	2,62	3,08
Novemb.	47,94	60,85	32,27	28,58	4,21	2,16	3,19
Décembr.	51,24	63,21	34,38	28,83	4,88	2,36	3,62
Moy. .	749,24	59,38	37,88	21,50	4,88	3,90	4,39
					4,39		

Les moyennes barométriques sont jusqu'à un certain point en rapport inverse avec les moyennes ozonées; ainsi :

	Baromètre.	Ozone.	
Mars.	746,52	4,89	(*Voyez* tabl. VI.)
Mai	747,23	5,79	
Octobre. . .	749,37	3,08	
Novembre.	747,94	3,19	
Décembre .	751,24	3,62	

Lorsque le baromètre est à 750 millimètres au plus, l'o-

zone ne dépasse guère ou n'atteint pas 4 degrés, sauf en août.

En outre, les maxima barométriques en décembre, janvier, février et mars coïncident avec les maxima moyennes ozonées du matin. Passé cette époque, les máxima ozonés du matin continuent jusqu'en juin à s'élever, mais les maxima barométriques ne les suivent plus. Les maxima barométriques ont lieu en hiver, parallèlement aux moyennes ozonées du soir; mais, lorsque les moyennes ozonées du soir s'élèvent à partir de mars, les minima barométriques s'arrêtent à leur tour, en augmentant même jusqu'en septembre. En octobre, le minimum barométrique baisse rapidement et les quantités ozonées du soir font de même. Les variations barométriques sont simultanées avec les variations ozonées du matin et du soir; ainsi, à partir d'avril, les variations barométriques sont faibles, et les variations ozonées minimes, jusqu'en octobre; de là à mars inclusivement, les variations augmentent pour le baromètre et pour l'ozone.

Si les vents exercent quelque action sur la production de l'ozone, c'est au vent du nord qu'il faut l'attribuer.

LETTRE DE M. BÉCHAMP A M. DUMAS.

Montpellier, le 26 septembre 1865.

Vous me faites l'honneur de me demander :

« Quelle est, à mon avis, la substance la plus propre à tuer les animalcules ou leurs germes? Quelle est la substance la plus propre à tuer les ferments ou végétaux microscopiques ou leurs germes? »

Si j'en juge par mes expériences, la créosote est l'agent qui s'oppose le mieux au développement des organismes ferments. Sous son influence, à la dose de 1 à 2 gouttes par 100 centimètres cubes de liqueur, j'ai pu conserver intactes pendant

très-longtemps, rien n'empêche de dire indéfiniment, les liqueurs les plus altérables : l'eau sucree pure ou additionnée de sels divers, de gélatine, de bouillon de levûre; le bouillon de levûre lui-même, des liqueurs albumineuses, dissolutions de zymase, d'anthozymase, l'urine, etc.

Il est vrai que toutes ces expériences, faites au contact d'un assez grand volume d'air, l'étaient dans des fioles dans lesquelles ce gaz ne se renouvelait que lentement. Dans ces cas-là, dans les vases témoins contenant les dissolutions non créosotées, je n'ai jamais vu apparaître que des ferments végétaux ou des infusoires inférieurs, vibrions ou bactéries, qui ne sont elles-mêmes que des végétaux.

Cependant, comme dans toutes ces expériences rien qui ressemblât aux infusoires supérieurs (kolpodes, etc.) ne s'était développé, à aucun moment de leur durée, je crois que l'on peut dire que le même agent peut s'opposer à l'éclosion des œufs de ceux-ci, comme à la germination des spores de ceux-là.

Cela n'a rien de surprenant d'après les auteurs, puisque la créosote est un agent antiseptique. Pourtant, il faut s'entendre. Certainement, si l'on emploie la créosote, et autres substances analogues, en grande quantité, à dose coagulante, toutes les fermentations sont arrêtées; mais si l'on opère dans les conditions où je me suis placé, il n'en est plus ainsi, et l'on peut dire alors :

« Ce qui tue les germes peut fort bien, les conditions restant les mêmes, ne pas tuer les êtres qui en proviennent. »

Ainsi, dans mes expériences sur la fermentation alcoolique, j'ai constamment vu le chlorure de calcium en dissolution concentrée s'opposer au développement des moisissures et à la transformation du sucre de canne. Une ou deux gouttes de créosote par décilitre de dissolution ont constamment produit le même effet, lors même que la liqueur sucrée était additionnée de matières animales, gélatine, salive filtrée, bouillon de levûre, dissolutions de zymases, etc. Mais, chose digne d'attention et qui n'a pas été assez remarquée, la créosote ne s'oppose en aucune façon à la vie des ferments ni des animalcules une fois développés. Ainsi les moisissures nées dans l'eau sucrée, étant introduites dans une liqueur sucrée préalablement créosotée, intervertissent et font fermenter le sucre de

canne. Les ferments qui provoquent les fermentations dites *alcoolique*, *lactique*, *butyrique*, ne sont pas non plus tués lorsqu'on ajoute la créosote, à la même dose, dans le milieu fermentant : le phénomène s'accomplit et s'achève aussi complétement qu'avant l'addition.

Pour tuer les ferments ou les animalcules déjà développés, il faut des agents plus actifs ou la créosote à haute dose.

La théorie de ces faits, la voici :

Huber, de Genève (ce fait a été rapporté et confirmé par M. Chevreul), avait remarqué que l'essence de térébenthine (ses vapeurs) s'opposait à la germination des haricots et autres graines. Ses vapeurs, dans une enceinte close, tuent le germe et le jeune végétal à peine éclos, mais n'empêchent pas ultérieurement le végétal de se développer, s'il est déjà assez robuste. Il en est évidemment de même de l'influence de la créosote dans les expériences sur les fermentations spontanées. Cette théorie, je l'ai développée dans mon Mémoire sur les générations spontanées. J'en ai fait l'objet d'une communication à la Société d'Agriculture de l'Hérault à la suite de votre Rapport au Sénat sur la maladie des vers à soie. Voici le résumé de cette communication :

« M. B... pense que la créosote pourrait être essayée comme moyen de combattre la maladie des vers à soie; c'est, dit-il, une substance qui s'oppose à la germination des spores d'un grand nombre de cryptogames et à l'éclosion des œufs d'une foule de microzoaires; elle n'empêche pas cependant les cryptogames ou les microzoaires de vivre. Une fois les vers nés, on pourrait, dit-il, introduire dans les chambrées des tampons imbibés de créosote et empêcher ainsi la germination et les naissances parasites. On voit, sous l'influence de la térébenthine et de la créosote, les pois et les haricots confinés dans des espaces fermés ne pas germer. Ne pourrait-on pas empêcher les propagules du parasité de se reproduire, et arrêter les germes de la maladie si celle-ci est due à des cryptogames ou des microzoaires? »

M. Masse, dans le service de M. Bouisson, a guéri le *sycosis parasitaire* à l'aide de la créosote. « La créosote, dit le jeune médecin, ne devait point tuer immédiatement le parasite développé, puisque, d'après M. Béchamp, elle n'arrête pas immédiate-

ment une fermentation qui a commencé. Elle s'oppose au développement ultérieur des spores, elle crée dans les follicules pileux un terrain stérile dans lequel le cryptogame ne pourra que s'épuiser et mourir. Mes prévisions ont été parfaitement réalisées : la créosote a réussi comme parasiticide, beaucoup plus rapidement que les préparations toxiques employées jusqu'ici. » Les chefs de service ont vérifié ces faits de guérison.

La craie et le lait contiennent des êtres vivants déjà développés, fait qui, observé par lui-même, est prouvé par cet autre fait, que la créosote, employée à dose non coagulante, n'empêche pas le lait de se cailler plus tard, ni la craie de transformer, sans secours étranger, le sucre et la fécule en alcool, acide acétique, acide tartrique et acide butyrique.

Quant à la putréfaction des œufs dans les expériences de M. Donné et la putréfaction de la viande, elles reconnaissent une autre cause que la naissance d'organismes ferments.

Je serai heureux si cette communication répond à la pensée qui a dicté vos questions.

J'ai l'honneur, etc.

A. BÉCHAMP.

SECOND MÉMOIRE SUR L'EMPLOI DE L'IODURE DE POTASSIUM DANS LES EMPOISONNEMENTS MÉTALLIQUES;

PAR M. L. MELSENS (1).

INTRODUCTION.

En 1843, M. le Dr Natalis Guillot et moi, nous nous sommes occupés ensemble de l'action thérapeutique de l'iodure de potassium dans les maladies chroniques provoquées par des composés métalliques vénéneux.

J'ai prouvé dans mon premier Mémoire que la médication par l'iodure de potassium repose sur la propriété que

---

(1) Extrait des *Mémoires de l'Académie royale de Belgique*.

ce corps possède de rendre solubles les composés métalliques que l'économie peut garder et d'en faciliter l'expulsion à l'état d'iodures doubles, qui s'éliminent avec la plus grande facilité par les urines (1).

J'ai démontré que tous les composés de mercure, par exemple, que l'économie peut retenir, sont solubles dans l'iodure de potassium, que le mercure métallique lui-même se dissout dans ce réactif et que la présence des matières organiques de l'économie n'empêche pas cette dissolution.

J'ai prouvé par l'expérience l'innocuité de ce sel, lorsqu'il est administré même à haute dose à une personne non soumise préalablement à une intoxication métallique; j'ai indiqué le danger que son administration pourrait présenter si ce médicament, inoffensif par lui-même, rencontrait dans l'économie des composés métalliques inertes, peu actifs, insolubles ou fixés dans les tissus; en effet, l'iodure de potassium peut provoquer des symptômes d'empoisonnement, en attaquant ces composés et en les rendant solubles ou actifs.

J'ai constaté l'élimination du mercure par les urines chez les ouvriers *trembleurs,* et la disparition du métal dans cette excrétion après la guérison.

J'ai pu suivre jusqu'à ce jour les effets des cures sur plusieurs malades; leur santé n'a plus rien laissé à désirer depuis l'époque de leur guérison; pour l'un d'eux, l'état florissant de sa santé a eu même une influence incontestable sur la constitution des enfants qu'il a eus depuis.

J'ai prouvé l'innocuité presque complète de l'iodure de potassium. On verra, du reste, plus loin à quelles doses on peut porter l'administration de ce sel sans altérer la santé des animaux.

Lorsqu'on fait usage de très-fortes doses, il peut survenir de très-légers symptômes de malaise, un peu d'amaigrissement passager, après une administration longtemps pro-

(1) *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. XXVI, p. 215 (1849).

longée; mais tous ces symptômes disparaissent très-rapidement lorsqu'on cesse l'emploi du sel.

Remarquons toutefois qu'il est bon de s'assurer de la pureté et de la neutralité de l'iodure employé; en général, lorsque je préparais une certaine quantité de dissolution pour mes malades, je prenais le soin de calciner l'iodure dans un vase en fer; parfois, j'ajoutais à la dissolution un peu de sulfure de sodium ou une faible quantité de bicarbonate de soude, de façon à lui donner une légère réaction alcaline et à éviter la coloration jaune de l'iodure; souvent j'introduisais quelques pointes de Paris ou un peu de limaille de fer, pour détruire les moindres traces d'iodate.

Avec le sel récemment calciné, rendu légèrement alcalin, je n'ai observé chez aucun des nombreux malades auxquels je l'ai administré la moindre répugnance à prendre ce médicament; tous le toléraient.

Quant aux accidents passagers qui pourraient se présenter, il est toujours facile de les éviter en commençant par une faible dose, en employant un sel parfaitement pur, ou très-légèrement alcalin, mais, surtout, absolument exempt d'iodate.

Il est utile, d'ailleurs, de suspendre parfois l'administration de l'iodure pendant le traitement, et de laisser le malade se remettre, particulièrement si l'action se montre trop vive.

Lorsque le malade est guéri, je lui fais diminuer graduellement la dose d'iodure de potassium et je cesse enfin de l'administrer, en recommandant au sujet l'usage du sel marin dans les aliments.

J'ai montré, dans mon premier Mémoire, que les ouvriers qui aimaient à saler leurs aliments étaient préservés du fléau des maladies métalliques, ou qu'au moins les symptômes étaient bien moins graves pour eux; lorsque ces symptômes se déclaraient, c'était toujours après un maniement plus prolongé des métaux ou de leurs composés.

Je suis d'avis qu'on peut attendre de grands avantages de l'emploi du sel marin, que j'ai souvent conseillé comme purgatif. Une dose de 30 à 50 grammes de sel de cuisine constitue, suivant moi, un purgatif préférable, dans les cas de maladies métalliques, aux autres purgatifs généralement employés, tels que : sulfate ou citrate de magnésie et purgatifs d'origine végétale.

L'usage du sel marin provoque aussi la consommation d'une plus grande quantité de liquide, et par cela même il intervient d'une manière utile dans ce que j'appellerai le *lavage de l'économie.*

Je me permets d'appeler l'attention des médecins sur ce moyen curatif si simple, et je les engage fortement à le conseiller à leurs malades lorsqu'ils sortent des hôpitaux, soulagés ou guéris d'affections métalliques; des purgations périodiques au moyen du sel marin me paraissent constituer une de ces médications usuelles que le malade ne doit pas négliger.

Je crois cependant devoir faire observer que le sel marin, de même que l'iodure de potassium, a une action spéciale sur la rate; qu'un grand excès de sel, administré pendant longtemps, peut agir comme un véritable toxique.

Mode de préparation et d'administration de l'iodure de potassium. Inconvénients de la présence de l'iodate.

Une précaution que je recommande au médecin et au pharmacien, c'est de calciner l'iodure de potassium employé avec une petite quantité de carbonate ou de sulfure de sodium dans un vase de fer, avant de le dissoudre; parfois je me suis bien trouvé de le rendre alcalin par du bicarbonate de soude; je n'ajoute aucun sirop, aucun autre médicament à la dissolution pure. Une mesure graduée sert au malade; elle correspond à un poids donné, souvent 1 gramme pour 10 centimètres cubes du liquide; cette dose est mélangée avec les boissons ou les aliments.

Je permets au malade l'introduction de la dose d'iodure de potassium dans la bière ordinaire non acide : bières blanches de Louvain, bière de Diest, bières brunes ordinaires; ayant rencontré, dans la pratique, des malades dont l'estomac ne tolérait pas l'iodure, et chez lesquels on avait dû même interrompre l'usage de ce sel, on a pu revenir à cette médication en ajoutant l'iodure à la bière, même pendant les repas; les malades le supportaient sans inconvénient.

Peut-être quelques-unes de ces bières renferment-elles des principes capables de réduire l'iodate qui pourrait se trouver mêlé à l'iodure; en effet, l'iodate est un poison violent.

Les eaux naturelles, qu'on suppose être efficaces par suite de leur contenu en iodures, renferment souvent des sulfures dont l'existence est incompatible avec celle des iodates. Les médecins des contrées à eaux sulfureuses trouvent que l'administration de l'iodure avec l'eau sulfureuse est souvent mieux supportée par le malade, et par conséquent plus efficace. Rien n'empêche de prescrire l'addition d'une petite quantité d'hydrosulfate de sulfure de potassium ou de sodium à la potion d'iodure de potassium pour se placer dans les conditions avantageuses réalisées par les médecins d'Aix-la-Chapelle, d'Aix en Savoie, etc.

J'ai recommandé plus haut d'employer l'iodure de potassium récemment calciné; on est alors certain d'avoir détruit l'iodate. Celui-ci possède une action très-violente sur l'économie, si j'en juge par les expériences suivantes, que l'on peut répéter et varier.

On a administré à un petit chien jeune, pesant environ 3 kilogrammes, $0^{gr},750$ d'iodate de potasse dissous dans 15 centimètres cubes d'eau; quelques instants après, il vomit et refuse de boire et de manger. Deux heures plus tard, on double la dose; les vomissements reparaissent et sont composés d'une espèce de bave glaireuse avec des stries sanguinolentes; à cet instant, on constate parfaitement la

présence d'une grande quantité d'iodure dans la matière vomie et dans l'urine. On donne encore à l'animal trois doses de $0^{gr},750$, en mettant un intervalle d'une heure entre chacune d'elles. Le chien a donc reçu, en tout, $4^{gr},5$ d'iodate dissous dans 90 centimètres cubes d'eau, administrés en sept heures. On avait fait quelques pertes de sel, car on était obligé de le faire prendre de force à l'animal, qui vomissait après chaque administration, puis bavait sans boire et sans manger.

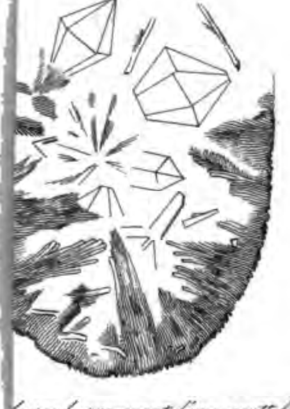
Le chien fut trouvé mort, et déjà refroidi, le lendemain matin à 6 heures, douze heures après l'administration de la dernière dose. Je ne pus constater la présence de l'iodate nulle part; mais je retrouvai de l'iodure partout. Les sérosités pectorale et intestinale, la sérosité du péricarde en renfermaient; la vessie était absolument vide, mais un papier amidonné, mis en contact avec la paroi intérieure, a bleui fortement par l'action du chlore. Le canal intestinal renfermait de l'iodure sur toute sa longueur; le mucus buccal et nasal aussi, de même que les yeux. Deux grammes de bile calcinée avec précaution ne me permirent pas de retrouver l'iode dans ce produit; la cendre avait été dissoute dans une faible quantité d'eau, acidulée ensuite, additionnée d'eau d'amidon et traitée par le chlore, en prenant les précautions exigées pour déceler de faibles traces d'iode.

La décomposition facile de l'iodate de potasse en dissolution par les corps réducteurs, tels que l'acide sulfhydrique, l'acide sulfureux et l'acide arsénieux, fait comprendre que ce sel doit rencontrer dans l'organisme une foule de matières qui le réduisent, en tout ou en partie, en s'emparant de son oxygène et laissant de l'iodure de potassium; mis en contact avec l'urine récente et refroidie, l'iodate de potasse se réduit en partie et assez rapidement; si l'on chauffe, la réduction marche plus vite.

Quoi qu'il en soit, les expériences qui précèdent mon-

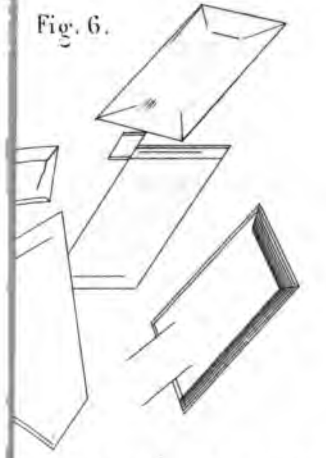


Fig. 3.



e soude provenant d'une gouttelette
à l'air libre sur une lame de verre.

Fig. 6.



llisation du carbonate de soude ordinaire.

Dulos sc.

frent que le pharmacien doit examiner l'iodure de potassium à ce point de vue.

Si l'iodate est un corps toxique, il deviendra peut-être, à son tour, un médicament important ayant un double rôle chimique; en effet, il commence par brûler certains produits que l'économie tend à éliminer sous la forme d'eau, d'acide carbonique et de composés ammoniacaux. Il semblerait naturel d'admettre que les parties réellement vivantes résistent mieux à son action. Après sa décomposition, il laisse dans le sang de l'iodure de potassium. Peut-être les médecins trouveront-ils que l'iodate de potasse peut quelquefois jouer le rôle d'un médicament énergique. Je ne sache pas qu'il ait été jusqu'ici employé en médecine; mais on a proposé dans l'angine l'usage d'un sel qui lui ressemble, le chlorate de potasse.

Je me demande si, dans ces cas désespérés, il ne conviendrait pas d'essayer l'iodate, puisque le chlorate, on le sait, donne trop souvent des résultats négatifs.

Quoi qu'il en soit, j'affirme que les iodures de potassium et de fer *purs* peuvent être administrés pendant longtemps et à hautes doses, sans produire d'effets nuisibles; le phénomène le plus apparent consiste ordinairement dans un léger amaigrissement, mais celui-ci est très-passager.

Les doses d'iodure qu'un animal peut supporter, lorsqu'on les administre en lavement, me paraissent pouvoir être très-élevées. Un petit chien, pesant 4 kilogrammes, n'a pas souffert et n'a rien présenté de particulier après avoir reçu de cette façon, d'abord 8 grammes d'iodure pendant trois jours, puis 4 grammes pendant deux jours, et 6 grammes le jour suivant; le lendemain, on ne lui en administra que 3, et il fut sacrifié deux heures après.

Tous ses organes renfermaient des composés d'iode; il suffisait qu'un papier amidonné eût été mis en contact avec les sérosités sous-cutanées, pectorale, abdominale, ou avec celles de la paroi abdominale, du diaphragme, du péricarde,

du nez et de la gueule, pour y constater la présence d'un iodure au moyen du chlore.

Le cœcum et le rectum contenaient encore un peu d'iodure, mais on ne découvrit plus d'iode, au moyen du papier amidonné, si ce n'est de très-faibles traces seulement, depuis le cœcum ou un peu au delà, en remontant jusqu'à l'estomac; celui-ci renfermait encore beaucoup d'iode.

Le cerveau, bien lavé pour enlever le sang, bouilli avec de l'eau, a fourni un liquide dans lequel l'eau d'amidon et le chlore ne permirent pas de déceler facilement l'iode; il n'y en avait certainement que des traces.

La bile, examinée avec le plus grand soin, sans destruction préalable de la matière organique, ne permit pas de constater la plus petite trace d'iodure; la contre-épreuve fut faite : une trace d'iodure ajoutée au liquide biliaire acidulé et filtré, fut reconnue de suite; cependant ce procédé laisse à désirer.

J'ai toutefois rencontré l'iode en quantité appréciable dans le cerveau et dans la vésicule biliaire de quelques animaux; le sang, il est vrai, en charrie toujours, mais les faibles quantités de ce liquide, dans un cerveau non injecté et bien lavé, doivent incontestablement rendre celui-ci très-pauvre en iodure; s'il en était autrement, on reconnaîtrait toujours la présence de l'iode avec la plus grande facilité.

On peut administrer l'iodure de fer en lavement, comme l'iodure de potassium; cette expérience n'altère pas plus l'état normal des animaux que ne le font les lavements d'iodure de potassium.

Règle générale, on constate en pareil cas la présence de l'iode dans ces animaux comme dans les autres; l'estomac contient des iodures, le canal intestinal n'en contient pas ou n'en contient que peu; il se fait un partage tel, que le fer se rend au canal intestinal et que l'iode passe dans l'urine; celle-ci ne renferme que peu ou point de fer, et

contient, dans quelques cas, une quantité d'iodure telle, qu'elle précipite de l'iode à l'état solide, par l'action du chlore.

Dans quelques expériences, faites en donnant des lavements d'iodure de fer, et en dosant le fer et l'iode dans les matières de l'estomac, je suis arrivé à cette conséquence, que, quelle que soit la voie d'absorption : rectum, cavité abdominale, cavité pectorale, l'iodure de fer abandonne son iode, qui se retrouve dans l'estomac combiné avec les métaux alcalins ou alcalino-terreux.

Si l'on injecte de l'iodure de fer dans la cavité abdominale, il est absorbé; l'iode passe encore dans l'urine à l'état d'iodure alcalin, tandis que le fer n'a pas de tendance à s'y rendre, puisqu'on y retrouve beaucoup d'iode et peu ou point de fer.

Lorsque les chiens résistent pendant quelque temps, vingt-quatre à trente-six heures, à une injection d'iodure de fer dans la cavité pectorale, par exemple, on trouve encore le fer et les iodures dans l'estomac; la quantité de fer augmente dans le canal intestinal, mais les iodures diminuent et se concentrent dans l'urine.

Intoxication mercurielle.

Il est à ma connaissance que des médecins qui ont employé convenablement le traitement ioduré ont tous vu leurs malades, soit guérir complétement, soit arriver à un état d'amélioration assez notable pour que les sujets pussent se passer de soins médicaux.

Dans le tremblement mercuriel, la guérison parfaite est certaine : c'est une question de temps et de soins, surtout si le malade peut se procurer une nourriture complète et suffisante : pain, viande, légumes, quand l'appétit lui revient avec les forces.

Malheureusement, dans la plupart des cas, on traite des

malades dont la constitution est très-affaiblie, dont la maladie dure depuis plusieurs années; la guérison alors marche si lentement, que le malade n'a pas toujours la patience de pousser la cure jusqu'au bout; quand l'amélioration de son état lui paraît suffisante, il se remet au travail sans prendre les précautions hygiéniques les plus simples, en un mot, sans achever son traitement, et les rechutes arrivent.

Les faits que j'ai observés me permettent d'affirmer que l'iodure de potassium amène toujours et avec certitude une amélioration notable, et ils m'ont conduit à admettre qu'aucun cas n'est assez grave pour que cet iodure n'amène pas la guérison du tremblement mercuriel, pourvu que le malade veuille en continuer l'emploi assez longtemps, quel que soit son âge et le délabrement de sa constitution.

Est-ce à dire que l'on peut guérir l'*hydrargyrie* dans tous les cas que la pratique peut présenter? On peut en douter, mais on peut aussi, comme nous le verrons plus loin, admettre la guérison *complète* dans des cas déterminés, où toutes les autres médications ont échoué.

Nous sommes dans l'ignorance presque complète du lieu où le mercure peut se fixer dans l'économie, et, par conséquent, de la facilité avec laquelle les composés de ce métal pourront obéir à l'action de l'iodure de potassium; il me semble donc qu'avant d'admettre l'impossibilité de la cure, il faudrait pouvoir prouver que le mercure, en se fixant sur des nerfs sensitifs ou moteurs, ou sur des parties centrales du système nerveux, paralyse leur action d'une façon permanente, et qu'il les frappe de mort.

De nombreuses expériences ont été faites aux mines de mercure d'Idria par les soins du gouvernement autrichien, elles ont été suivies de succès.

Je crois devoir citer le passage du Rapport de M. le Dr Gerbez, médecin du gouvernement, Rapport dans lequel il indique les bases du traitement par l'iodure de

potassium pour toutes les formes des affections mercurielles, si variées, que l'on rencontre à Idria :

« 1° Provocation d'une transpiration cutanée plus abondante ;

» 2° Respiration d'un air pur et frais ;

» 3° Soins de propreté pour tout le corps ;

» 4° Emploi de moyens protecteurs pour la bouche ;

» 5° Changement fréquent de travaux ;

» 6° Nourriture forte. »

L'hiver paraît à M. Gerbez l'époque la plus convenable pour le traitement, parce que, dans cette saison, les fonctions du rein sont les plus actives.

Un autre médecin a fait de son côté des expériences à l'hôpital de Laybach.

Les opinions de M. le Dr Zhuber diffèrent un peu des miennes au sujet du traitement et des doses. Il dit en effet :

» 1° Nous possédons un médicament excellent pour combattre les affections résultant de l'intoxication mercurielle ; sous ce rapport, l'iodure de potassium ne peut être remplacé par aucun autre médicament.

» 2° Afin de réaliser l'action voulue, il faut administrer ce sel à petites doses et sans interruption. Je donne un scrupule et tout au plus une drachme de sel dans trois onces d'eau et je fais prendre trois cuillerées par jour.

» 3° Les doses croissantes doivent être rejetées parce que, dans ce cas, l'action locale de l'iode ne se fait pas attendre et empêche la continuation de la médication.

» 4° La médication doit être continuée pendant des mois entiers au besoin, et cela est possible lorsqu'on fait usage de doses faibles.

» 5° Il est inutile que le malade suive un régime spécial ; il doit s'abstenir de mets acides et éviter les refroidissements. »

Quant aux fortes doses, je dois ajouter que quelques médecins ont pu porter graduellement la dose de l'iodure

jusqu'à une demi-once par jour, et que cette quantité a été supportée sans inconvénients pendant huit jours consécutifs. (*Voir* le Mémoire du D[r] Decaisne, *De l'emploi de l'iodure de potassium dans les maladies saturnines accompagnées de rétraction des doigts,* dans le *Bulletin des séances de l'Académie royale de Médecine de Bruxelles,* t. III. *Voir* aussi les formules de M. Puche qui emploie des doses d'une once par jour, etc.)

Les études et les expériences relatives à l'emploi de l'iodure de potassium, dans les cas d'intoxication mercurielle, ont été reprises par M. le D[r] Hermann.

M. le D[r] Jos. Hermann (1) soutient les principes suivants : 1° *Le mercure n'est pas et n'a jamais été un médicament contre la syphilis ;* 2° *il n'y a pas de syphilis secondaire;* 3° *toutes les formes de maladies que l'on comprend sous la dénomination de* syphilis secondaire, *sont des actions dues au mercure.*

Indépendamment de ce travail, on trouve des expériences et des considérations développées sur la syphilis et l'hydrargyrie, dans cinq autres Mémoires et dans une brochure récente de ce savant médecin (2).

Les trois principes étant posés nettement, M. Jos. Hermann prouve en effet, par des expériences faites sur 51 syphilitiques, qu'il est possible d'obtenir la guérison sans avoir recours aux mercuriaux. MM. les D[rs] Melzer, Lorinser, Œttinger, Dallstein et Etterlin ont suivi et contrôlé les observations depuis le mois de février jusqu'au mois d'oc-

(1) *Die Behandlung der Syphilis ohne Mercur,* von Jos. Hermann, Doctor der Medizin und Chirurgie, E. M. assisttent an der Lehrkanzel für Staats-Arzneikunde an der Wiener Universitat, Fakultätsmitglied, ersteer Arzte im Krankenhause am Wienerberge Wien. Verlag von Sallmayer und C[ie]; 1857.

(2) 1° *Studien über Krankheitsformen in Idria* (1859) ; — 2° *Zur Frage der Syphilisation* (1859) ; — 3° *Der Constitutionelle Jodismus* (1861) ; — 4° *Studien uber Syphilis* (1862) ; — 5° *Die Prostitution und die Syphilis* (1862). — *Die mercurial Krankelten und deren Verhaltniss zur Lustseuche* (Vienne, 1865).

tobre 1856; les recherches chimiques qu'elles ont nécessitées ont été faites par M. le professeur V. Kletzinski et les observations microscopiques par M. le Dr Wedl.

Le nombre 51 de cas, très-divers du reste, observés en 1856, s'est élevé depuis à plus de 6000, soit, en moyenne, 1000 cas par an. Parmi ceux-ci, 300 ou 400 portent sur des affections secondaires de malades primitivement traités par la médication mercurielle. Ces derniers cas, selon M. Jos. Hermann, loin d'être dus à la syphilis constitutionnelle, doivent être attribués à l'hydrargyrie ou aux suites de l'emploi de mercuriaux, sous une forme quelconque, lors du traitement de l'affection syphilitique primitive.

M. Jos. Hermann décrit les traitements complets internes et externes qu'il faut employer dans tous les cas et pour toutes les formes de la syphilis primaire, lorsqu'on rejette d'une manière absolue l'emploi des mercuriaux; et puisque, suivant lui, les accidents consécutifs sont dus au mercure, ils doivent disparaître en suivant son mode de traitement.

Ses travaux abondent en faits qui tendent à prouver que l'action de l'iodure de potassium se borne à éliminer le mercure, qui est la cause unique de maladies si différentes et de formes si variées; dans une foule de cas supposés de nature syphilitique, il détermine, par l'élimination du mercure par les urines et y démontre la présence de ce métal; il prouve, si je puis m'exprimer ainsi, *l'origine chimique* des affections consécutives, et montre avec évidence *la cause* de la guérison.

M. Jos. Hermann a eu des occasions nombreuses d'examiner l'effet de l'iodure de potassium; sur 100 cas, il y en a 80 dans lesquels l'action de ce médicament se porte spécialement sur les urines, 10 dans lesquels il arrive des phénomènes de salivation, mais, dans ces cas, cette salivation se distingue, par des symptômes bénins, de celle que les mercuriaux produisent (l'analyse permet de découvrir

le mercure dans la salive); 5 cas sont accompagnés de transpirations, 2 de diarrhée, 1 d'odeur d'iode, etc., etc.

Quoi qu'il en soit, l'ensemble de tous ces phénomènes est caractérisé sans exception par des symptômes qui amènent un retour rapide à la santé.

Il me reste à rendre compte, d'une manière spéciale mais très-succinctement, du travail de M. J. Hermann (1), en ce qui concerne ses études sur les formes des maladies observées aux mines de mercure d'Idria.

Le médecin ne pourra pas se contenter des extraits que je donne; ce travail mérite d'être étudié en détail. On y verra traité, au point de vue le plus large, la question de l'hydrargyrie comparée aux accidents consécutifs de la syphilis; le lecteur pourra se rendre un compte parfait des effets terribles du mercure sur toute la population des mines d'Idria, effets qui n'épargnent ni les bêtes bovines, ni même les truites de la rivière d'Idria. Assez souvent les premières sont prises de salivation; elles deviennent cachexiques et avortent. A Idria, les avortements ou les accouchements avant terme se présentent très-souvent (*äusserst häufig*), etc., etc.

L'état scrofuleux des enfants des mineurs est signalé par l'auteur; il est général pour tous les enfants nés de parents employés dans les travaux d'exploitation du mercure.

Il est un point dans le travail de M. Jos. Hermann, sur lequel je crois devoir appeler la plus sérieuse attention.

« Lorsque l'on compare les formes des maladies mercurielles des ouvriers à Idria avec les symptômes secondaires et tertiaires de la syphilis, dit M. Jos. Hermann, on constate de la façon la plus nette, que l'on rencontre à Idria :

» 1° Dans le système cutané : des exanthèmes macu-

---

(1) *Studien über die Krankheitsformen in Idria*, von Jos. Hermann, etc.; *Wiener Medizinische Wochenschrift*; 1858.

leux, papuleux, vésiculeux et pustuleux, ainsi que des ulcères réniformes;

» 2° Dans le système muqueux : l'angine avec ou sans érosions et ulcères;

» 3° Dans le système glandulaire : des gonflements, des inflammations, des ulcérations;

» 4° Dans les organes digestifs : principalement la tumescence du foie avec toutes ses conséquences, ainsi que son atrophie chronique;

» 5° Dans le système nerveux : gastralgie, prosopalgie, ischialgie, et principalement les douleurs ostéocopes nocturnes;

» 6° Dans le système osseux : la périostose, l'ostéite, la nécrose et la carie;

» 7° Dans le système général de la circulation (*Blutbereitung*) : cette cachexie, qui est décrite par beaucoup d'auteurs sous le nom de chlorose syphilitique, et qui lui ressemble de la façon la plus parfaite;

» 8° A Idria, tous les enfants issus de parents affectés de ces maladies sont scrofuleux, comme cela se remarque pour les enfants des parents qu'on soupçonne être affectés des accidents syphilitiques secondaires. »

M. Jos. Hermann fait ensuite remarquer que le nombre des malades affectés de tremblements est relativement très-faible, tandis que, jusqu'à présent, on pensait que le tremblement était le symptôme unique et exclusif des affections mercurielles. Sur les trente malades qu'il a examinés pendant son séjour à Idria, il y avait :

Deux cas de tremblement;

Deux cas de carie;

Un cas de courbure de la colonne vertébrale, par suite du ramollissement de plusieurs vertèbres;

Un cas de périostose accompagné de nécrose;

Cinq cas de douleurs ostéocopes;

Un cas d'atrophie chronique du foie, etc.;

Un cas d'exanthème papuleux, couvrant tout le corps, accompagné de douleurs ostéocopes nocturnes;

Un cas de larges ulcères réniformes (*ausgebreitete nierenfœrmige Fussgeschwüre*);

Un cas ayant tout l'aspect d'une phthisie laryngée avec des érosions et des abcès à la partie postérieure du pharynx;

Un cas de paraplégie du bras gauche;

Quatorze cas de scrofules de toutes formes chez des enfants.

Intoxications saturnines.

Les expériences sur les intoxications saturnines ont été reprises en Autriche, entre autres par MM. Œttinger et Kletzinsky (1). L'importance de leur travail me paraît si considérable, que je ne puis m'empêcher de reproduire les conclusions que le médecin a déduites des analyses du chimiste :

« 1° La Chimie démontre qu'il y a des traces de plomb (dans l'urine), même chez les malades qui n'ont pas été soumis au traitement par l'iodure de potassium; cette science est donc devenue un auxiliaire indispensable pour établir le diagnostic et la thérapeutique de la dyscrasie saturnine.

» 2° L'administration de l'iodure de potassium hâte l'élimination du plomb par l'urine.

» 3° L'administration de l'iodure de potassium doit être continuée à doses croissantes, jusqu'au moment où la quantité de plomb diminue visiblement, et l'on ne doit cesser son emploi que lorsque ce métal ne se rencontre plus dans l'urine.

» 4° L'élimination du plomb est accompagnée d'une di-

---

(1) *Heilung der Bleydyscrasie durch Iodkalium mitgetheilt von* Dr K. Œttinger (*Wiener Medizinische Wochenschrift* n° 7. Februar 1858. — *Ueber die Ausscheidung der Metalle in den Secreten*, von V. Kletzinsky in Wien. — *Wiener Medizinische Wochenschrift*, 1857-1858.

minution des phosphates, de l'urée, de l'acide urique et de la densité de l'urine, dans laquelle on rencontre des traces de sucre et d'albumine. Ces changements dans la composition sont probablement dus à l'élimination des métaux par l'urine.

» 5° La cachexie saturnine n'est pas encore entièrement guérie lorsqu'on a constaté la disparition du plomb dans l'urine; on ne doit la considérer comme absolument guérie que lorsque les quantités normales de sels de l'urine se retrouvent dans ce liquide et qu'il est revenu à sa densité normale.

» 6° L'alimentation par les légumineux et les viandes riches en phosphates ne paraît pas avoir une influence sensible sur l'augmentation des phosphates, de l'urée et de l'acide urique, tant qu'on parvient à découvrir des traces de plomb dans l'urine; mais, lorsque le plomb a disparu complétement, l'augmentation des composés précipités dans l'urine, sous l'influence d'une nourriture animale et riche en phosphates, se produit rapidement et d'une façon frappante. »

On ne doit pas se dissimuler que les composés de plomb offrent, dans quelques cas, une résistance considérable à l'action de toutes les médications et même à celle de l'iodure de potassium, lorsqu'ils sont déposés dans les tissus vivants, l'analyse permettant de constater la présence de ce métal, entre autres, dans les traînées qu'on observe sur les conjonctives dans certaines ophthalmies traitées par l'acétate de plomb. On pourrait dire, dans ces cas, que le plomb est enfoui comme s'il était absolument inerte, comme s'il se trouvait à l'état de métal. Ne sait-on pas, en effet, par de nombreux exemples, que des balles ont pu séjourner dans l'économie, pendant de nombreuses années, sans provoquer aucun symptôme des affections saturnines?

Intoxication zincique.

Je pense que les médecins luttent souvent dans leur pra-

tique contre des empoisonnements métalliques aigus, peut-être même chroniques, dont ils sont loin de soupçonner l'origine.

Je vois encore aujourd'hui mettre publiquement en vente tel matériel de brasserie où le fer *zincqué* ou *galvanisé* joue un grand rôle; on peut même se demander comment ces choses sont possibles dans un pays où il y a un Conseil supérieur d'hygiène, dans une ville, comme Bruxelles, où se trouvent réunis des Commissions médicales et des Conseils d'hygiène du gouvernement, de la province et de la ville?

J'ignore si certaines brasseries ont conservé les bacs refroidissoirs en zinc que j'y ai vus fonctionner, à mon grand regret, vers 1850. J'ai cru devoir avertir le brasseur, qui me montrait son usine, des dangers qui pouvaient résulter de ce fait pour la santé des consommateurs par suite de la dissolution du zinc; le brasseur était convaincu que rien n'était supérieur au zinc pour les refroidissoirs; il n'y trouvait qu'un inconvénient : *ils s'usaient trop vite*; mais il assurait que sa bière était excellente.

Or, si le zinc s'use, il se dissout, et, par conséquent, il devrait être proscrit chaque fois qu'il s'agit de la préparation d'aliments, soit solides, soit liquides. Cette conclusion me paraît permise, bien que je n'aie pas fait l'analyse des bières sortant de l'établissement en question.

Je pense qu'une bière qui entre dans la consommation journalière, et qui contiendrait de petites quantités de composés de zinc, ne serait pas absolument inoffensive pour celui qui la consommerait constamment; et il me paraît prudent au moins d'admettre l'opinion de MM. L. De koninck et E. Gaulthy (*Annales du Conseil de salubrité publique de la ville de Liége*, t. III).

Je signale ces faits à l'attention des Conseils de salubrité, car il paraît que dans le département du Nord (France) il existe des fabriques spéciales pour les ustensiles de brasseries en fer galvanisé.

J'ai fait quelques expériences sur l'action toxique de l'oxyde de zinc et sur l'action de l'iodure de potassium pour combattre cette intoxication.

On administre à un chien un gramme d'oxyde de zinc par jour; on le trouve mort le septième jour.

Un second chien a reçu la même quantité, mais à partir du troisième jour il refusa toute nourriture; on ne put lui administrer une dose régulière de cet oxyde; on mélangeait plus ou moins d'oxyde avec ses aliments; il résista vingt et un jours, mais fut très-mal dès le commencement, et déclina ensuite graduellement.

Une petite chienne reçut un gramme d'oxyde de zinc par jour, et en même temps un gramme d'iodure de potassium; le traitement fut continué, pendant vingt-trois jours, sans phénomènes morbides (il y avait eu quarante-huit heures d'interruption vers le dixième jour, par suite de l'inondation de l'École vétérinaire de Bruxelles); la chienne n'avait présenté qu'un amaigrissement un peu prononcé. Le vingt-troisième jour, on suspendit l'administration de l'iodure de potassium, mais, en continuant à donner de l'oxyde de zinc : trois jours après, la chienne était très-souffrante et sans appétit; l'amaigrissement fut très-rapide en cinq jours; les yeux étaient ternes et chassieux.

Rien n'est plus curieux que les alternatives de bien et de mal que cet animal a présentées. En effet, on suspend l'emploi du zinc, et l'iodure de potassium, administré seul pendant trois jours, amène une amélioration notable. On suspend ensuite l'emploi de l'iodure de potassium pour administrer l'oxyde de zinc : deux jours suffisent pour amener un affaissement considérable, qui disparaît de nouveau après une cure de quatre jours à l'iodure de potassium; mais quatre jours du régime à l'oxyde de zinc abattent l'animal à tel point qu'il ne se lève que difficilement; il est roide, a la colonne vertébrale voûtée en contre-haut; il mange à peine. Malgré l'affaiblissement et le délabrement, trois jours

de la cure à l'iodure amènent une grande amélioration, à partir de laquelle on a résolu de mettre fin à l'expérience en administrant un excès d'oxyde de zinc. A partir du troisième jour, l'amaigrissement est notable et a fait des progrès rapides pendant les trois jours suivants : la chassie est extraordinairement abondante, l'animal n'obéit plus à la voix. Le septième jour les yeux sont fermés, la respiration est lente et haute, les battements du cœur sont lents et très-forts; l'animal, couché sur le flanc droit, ne se lève plus; sa température paraît très-abaissée. Il fut trouvé mort le lendemain dans la position qu'il occupait la veille; la paille qui lui servait de litière n'était pas dérangée.

Voici, sous forme de tableau, comment les doses d'iodure de potassium et d'oxyde de zinc ont été administrées à cette chienne pendant cinquante et un jours que l'expérience a duré :

23	jours,	de chaque matière..........	1 gramme
5	»	oxyde de zinc seul..........	»
3	»	iodure de potassium seul.....	»
2	»	oxyde de zinc seul..........	»
4	»	iodure de potassium.........	»
4	»	oxyde de zinc...............	»
3	»	iodure de potassium.........	»
7	»	oxyde de zinc...............	en excès.
51	jours.		

A l'autopsie tous les organes paraissaient sains, mais le cerveau était engorgé d'une façon extraordinaire : les ventricules étaient remplis d'une sérosité rougeâtre.

Passage et mode d'élimination des iodures dans l'économie.

Il me paraît inutile de décrire ici les expériences faites en vue de poursuivre les voies d'élimination de l'iode et

de quelques-uns de ses composés. J'ai constaté que l'iode et l'arsenic ne passent pas, en général, dans la bile; que l'iode se rend très-promptement dans les larmes et que jamais on n'y rencontre d'arsenic; mais si ces corps se séparent en arrivant à l'œil, on les retrouve ensemble dans l'urine; j'ai reconnu qu'en général l'iode ne s'élimine pas par le canal intestinal, qu'on ne retrouve pas l'arsenic dans certains laits pathologiques, mais que l'iode s'y retrouve. J'ai constaté que l'iode et l'arsenic passent de l'estomac au canal intestinal et d'une portion quelconque du canal intestinal à l'estomac, malgré les solutions de continuité que l'on y pratique.

J'ai cherché à me rendre compte de l'absorption de l'iodure de potassium par la voie endermique, mais je n'ai fait que deux expériences sur des chiens d'environ 4 kilogrammes : 100 grammes d'iodure de potassium bien pur furent dissous dans environ 3 kilogrammes d'eau; le chien fut placé dans ce bain pendant trois heures, mais il me fut impossible de déceler l'iode dans ses organes ou dans les sécrétions. Tout fut examiné avec soin : je contrôlai plusieurs expériences en ajoutant des traces d'iodure à des parties des organes que j'analysai; on partageait un organe en deux parties, et, à l'insu de celui qui recherchait l'iode, on ajoutait une trace d'iodure à l'une des parties; l'iode fut toujours reconnu.

Je fis l'expérience en rendant le bain beaucoup plus riche en iodure, 200 grammes sur 3 litres d'eau, sans obtenir la moindre absorption par la peau chez un deuxième chien; on ne put, au moyen du papier amidonné, reconnaître la présence de l'iode dans le mucus nasal, la salive, les larmes.

Les résultats négatifs m'ont fait abandonner cette direction; il faudrait répéter ces expériences sur d'autres animaux chez lesquels la peau possède un pouvoir absorbant plus considérable.

Voici une expérience faite sur un lapin du poids de $2^{kil},150$: 100 grammes d'iodure de potassium furent dissous dans 9 litres d'eau à 39 degrés centigrades et introduits dans une cruche dont l'ouverture permettait le passage du corps; l'animal avait la tête au dehors, le corps était entièrement plongé dans le bain, un linge empêchait le liquide d'être projeté sur la tête de l'animal.

Le bain dura trois heures; l'animal, tué, fut placé sous un écoulement d'eau pendant un quart d'heure environ; malgré ce long lavage, le papier amidonné, mis en contact avec les poils préalablement égouttés et desséchés au moyen d'un linge, bleuissait encore par son exposition au-dessus d'un flacon d'eau de chlore, circonstance que je mentionne pour montrer les précautions dont il faut s'entourer pour éviter de signaler l'iode là où il n'existe réellement pas.

La peau fut enlevée avec précaution et tout fut examiné avec soin; je ne rencontrai qu'une trace douteuse d'iode dans l'urine, qui était assez abondante. Aucune mucosité n'en contenait : les organes, poumons, cœur, foie, même les reins bouillis avec un peu d'eau acidulée, additionnée d'une faible quantité d'eau d'amidon, puis traités par du chlore, ne permirent pas de déceler la moindre trace d'iodure par ce procédé; le sang se comporta de même : on opérait sur une petite quantité dont la pureté n'était pas suspecte.

Les reins n'en fournirent pas, du moins la réaction était douteuse; les yeux ne fournirent pas d'iode non plus; il en fut de même pour l'estomac et les intestins; la chair musculaire ne fut pas examinée.

Sans pouvoir assurer qu'il n'y ait pas eu absorption d'iodure de potassium, puisque l'urine en a fourni une trace dans une seule de mes expériences, il faut admettre que l'absorption par la peau est excessivement faible pour le carnivore comme pour l'herbivore, bien entendu lorsque l'épiderme est intact.

Si l'on injecte des iodures de potassium ou de fer dans la

jugulaire d'un chien, et qu'en terminant on insuffle un peu d'air au moyen de la seringue, puis qu'au moment même de la mort on fasse très-rapidement la dissection en étalant le canal intestinal, on retrouve avec la plus grande facilité des combinaisons d'iode partout, dans les diverses sérosités, dans les glandes, dans l'estomac, et souvent sur presque toute la longueur du canal intestinal; si l'on opère vite, l'urine n'en contient pas encore, mais il est facile de démontrer la présence de l'iode dans le rein.

Qu'on injecte de l'iodure de fer dans la cavité pectorale, dans la cavité abdominale, qu'on l'introduise par l'estomac ou en lavement, on observe de la façon la plus marquée cette tendance de l'iode à passer dans l'urine sans y entraîner des quantités correspondantes de fer.

Lorsqu'on injecte l'iodure de fer au moyen du trocart dans les cavités abdominales ou pectorales, les parois absorbent et retiennent des composés de fer; mais l'iode passe dans l'urine, et on ne constate souvent dans celle-ci qu'une trace impondérable d'une cendre ocreuse, insoluble, tandis qu'on rencontre des quantités d'iode parfaitement dosables.

Ce qui est certain, c'est que les maladies mercurielles et les maladies saturnines guérissent par l'iodure de fer comme par les iodures alcalins.

CINQUIÈME MÉMOIRE SUR LA THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR (1);

PAR M. ATHANASE DUPRÉ,
Professeur à la Faculté des Sciences de Rennes.

TRAVAIL ET FORCES MOLÉCULAIRES.

161. L'étude des attractions moléculaires a toujours présenté aux savants de grandes difficultés qui tiennent en partie à ce que nous ne connaissons ni la loi de leurs variations avec la distance, ni la grandeur, ni la forme, ni l'arrangement des atomes non plus que leurs mouvements. Malgré ces obstacles, les principes fondamentaux de la théorie mécanique de la chaleur m'ont permis, il y a longtemps déjà, de montrer comment on peut, sans hypothèse aucune, calculer l'attraction au contact, c'est-à-dire l'attraction en kilogrammes et par mètre carré exercée par deux portions d'un même corps situées de part et d'autre d'une section plane conçue dans son intérieur. C'est la force nécessaire pour commencer la séparation de ces deux parties en supposant qu'elles s'écartent l'une de l'autre dans toute leur étendue à la fois, et de manière que les faces en regard demeurent parallèles. La démonstration de ce théorème (*Annales de Chimie et de Physique*, juin 1864) suppose la séparation des molécules sans décomposition chimique; dans l'eau, par exemple, l'attraction au contact a pour valeur 70 000 000 kilogrammes. S'il existait un moyen pour entraîner l'oxygène d'un côté de la section et l'hydrogène de l'autre, la force à employer deviendrait beaucoup plus considérable encore et, afin d'introduire dans le langage une précision complète, il est né-

(*) *Voir* le premier Mémoire, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. II, p. 185; le deuxième Mémoire, t. III, p. 76; le troisième Mémoire, t. IV, p. 426; le quatrième Mémoire, t. V, p. 438.

cessaire de distinguer l'attraction au contact *chimique* de l'attraction au contact *physique :* c'est cette dernière que j'ai exprimée en fonction des coefficients de dilatation et de compressibilité.

Le travail et les forces moléculaires entrent dans le calcul d'un grand nombre de phénomènes très-importants; j'ai cru devoir en faire une étude spéciale détaillée :

Dans la première partie de ce Mémoire, je calcule le travail *total* nécessaire pour séparer les molécules les unes des autres malgré les forces d'attraction qui s'y opposent, ou *travail de désagrégation complète ;*

Dans la seconde, j'étudie le travail nécessaire pour séparer deux portions d'un corps l'une de l'autre ou pour déterminer une variation de forme produisant un accroissement donné de surface;

Dans la troisième, je montre par des exemples comment s'expliquent, à l'aide des principes précédents, les phénomènes capillaires ou en général les faits dus aux attractions moléculaires; j'expose aussi des faits nouveaux et des lois nouvelles que la théorie m'a fait découvrir, puis je décris les expériences de vérification qui n'ont pas trouvé place dans la seconde.

PREMIÈRE PARTIE.

TRAVAIL DE DÉSAGRÉGATION COMPLÈTE.

162. Soit v le volume d'un kilogramme d'un corps quelconque à la température t maintenue constante et sous la pression p évaluée en atmosphères. Pour fixer les idées, supposons à ce corps la forme cubique; partageons-le en n tranches d'épaisseur δx très-petite et de base s; on a

(276) $$v = ns\delta x.$$

Lorsqu'on veut séparer l'une de l'autre deux parties du cube plus épaisses que la distance limite ε à laquelle les attractions moléculaires cessent d'être sensibles, il faut

vaincre d'abord l'attraction au contact sA; mais la résistance à surmonter décroît très-vite à mesure que la distance augmente; nommons-la sa à la distance x moindre que ε. A la distance $x + \delta x$ elle sera $sa + s\delta a$ et, si l'on suppose fixe la première partie du cube, il suffit évidemment de soustraire ces deux quantités l'une de l'autre pour avoir l'attraction de cette partie fixe, d'épaisseur plus grande que ε, sur la couche d'épaisseur δx comprise entre les distances x et $x + \delta x$; cela donne

$$(277) \qquad -s\delta a.$$

Pendant un nouvel éloignement δx, cette tranche est attirée de moins en moins; par conséquent, le travail dépensé pour l'obtenir est moindre que

$$(278) \qquad -s\delta x\delta a.$$

La séparation complète exige un travail moindre que

$$(279) \qquad -s\delta x\int_{\mathrm{A}}^{0}\delta a = s\mathrm{A}\delta x.$$

Si, pendant le parcours δx, on attribue au contraire à la force la valeur qu'elle possède à la fin, on obtient un résultat trop faible; ainsi le travail nécessaire pour séparer une tranche surpasse

$$(280) \qquad s(\mathrm{A} + \delta\mathrm{A})\delta x.$$

Pour isoler les n tranches dont le corps entier se compose, on voit, en tenant compte de (276), qu'il faut un travail compris entre

$$(281) \qquad \mathrm{A}v \quad \text{et} \quad (\mathrm{A} + \delta\mathrm{A})v.$$

Si l'on fait décroître δx de plus en plus, δA devient négligeable et il reste pour valeur Av. Il est évidemment permis de ne pas tenir compte de ce que les actions des parties voisines de la surface ont d'incomplet, de ce que l'on effectue réellement $n - 1$ séparation et non n; enfin de ce que la

surface primitive pourrait différer de celle que donne l'hypothèse du cube : tout cela est négligeable.

Le partage ultérieur d'une tranche en filets n'exige qu'un travail infiniment petit du premier ordre, et le partage des filets en cubes n'occasionne même plus qu'une dépense de travail infiniment petite du second ordre; en d'autres termes, dans une tranche d'épaisseur infiniment petite, la ténacité ou l'attraction au contact a disparu. Ainsi, on arrive à ce nouveau théorème :

Le travail de désagrégation totale d'un kilogramme d'un corps quelconque égale le produit de l'attraction au contact par le volume ou, ce qui équivaut, *le travail de désagrégation totale de l'unité de volume égale l'attraction au contact.*

Quand il s'agit de désagrégation *physique*, A désigne l'attraction au contact *physique;* s'il s'agit de la désagrégation *physique et chimique* à la fois, A désigne l'attraction au contact *physique et chimique.*

163. M. Massieu, ingénieur des Mines et mon collègue à la Faculté de Rennes, m'a proposé une démonstration différente depuis que je lui ai communiqué ce Mémoire. Je vais la donner ici avant d'exposer une partie des conséquences de mon théorème.

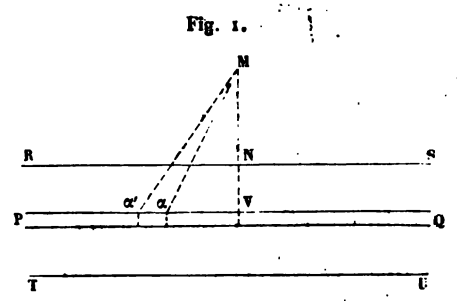
1° *Valeur de l'attraction au contact.*

« Désignons par $f(\rho)$ l'attraction de deux points matériels du poids de 1 kilogramme, à la distance ρ; $f(\rho)$ étant une fonction qui décroît très-vite et qui s'annule dès que ρ atteint une certaine valeur limite ε toujours très-petite.

» Soit maintenant un point matériel M de 1 kilogramme et cherchons son attraction sur un corps indéfini RSTU limité du côté du point M par une surface plane RS. Prenons dans ce corps, dont le poids spécifique est représenté par Δ, une couche infiniment mince PQ, dont la distance MV au point M sera désignée par r, λ représentant la

distance MN du point M à la surface limite RS. Nous allons

Fig. 1.



chercher l'attraction sur le point M de la couche PQ indéfinie et d'épaisseur infiniment petite dr.

» Considérons un petit cylindre découpé normalement dans cette couche PQ et ayant pour base l'espace annulaire $\alpha\alpha'$ compris entre deux cercles de centre V et de rayons $V\alpha$ et $V\alpha'$. L'attraction de ce petit cylindre sur le point M sera dirigée suivant MV et sera égale, en désignant $V\alpha$ par R, $\alpha\alpha'$ par dR, et l'angle $VM\alpha$ par θ, à

$$2\pi R\,dR\,dr\,\Delta f(\rho)\cos\theta,$$

ρ étant la distance $M\alpha$; or on a

$$R^2 + r^2 = \rho^2, \quad \cos\theta = \frac{r}{\rho}.$$

Comme r est constant pour toute la couche PQ, on aura

$$R\,dR = \rho\,d\rho \quad \text{et} \quad R\,dR\cos\theta = r\,d\rho.$$

La force attractive du petit cylindre annulaire $\alpha\alpha'$ sera donc

$$2\pi\Delta\,r\,dr\,f(\rho)\,d\rho$$

et l'attraction dE de la couche totale PQ sera

$$dE = 2\pi\Delta\,r\,dr\int_r^\infty f(\rho)\,d\rho.$$

$\int_r^\infty f(\rho)\,d\rho$ est une fonction de r qui s'annule dès que r est $> \varepsilon$, puisque alors $f(\rho)$ est nul.

» Posons

$$r\int_r^\infty f(\rho)\,d\rho = \varphi(r);$$

$\varphi(r)$ s'annulera aussi dès que r sera $> \varepsilon$; nous aurons donc

$$dE = 2\pi\Delta\,\varphi(r)\,dr.$$

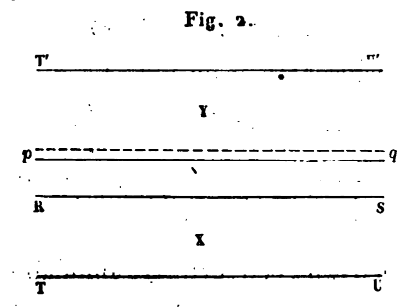
En intégrant cette expression depuis $r = MN$ ou λ jusqu'à $r = \infty$, ou simplement jusqu'à $r = \varepsilon$, j'aurai la valeur de l'attraction E exercée par tout le corps RSTU sur le point M; c'est-à-dire

$$E = 2\pi\Delta\int_\lambda^\varepsilon \varphi(r)\,dr.$$

Ceci posé, nous allons facilement trouver l'expression de l'attraction au contact par unité de surface, par mètre carré par exemple.

» Soit un corps indéfini divisé idéalement en deux parties X et Y par un plan RS.

Fig. 2.



» Supposons que nous prenions dans le plan PQ une surface de 1 mètre carré; l'attraction au contact des deux parties X et Y l'une sur l'autre sera la résultante des attractions de la partie X sur tous les éléments de la partie Y qui se trouvent dans la sphère d'activité de la partie X, et toutes ces attractions seront normales à RS; on n'aura donc qu'à les ajouter pour avoir leur résultante.

» L'attraction dA exercée par la partie X sur une couche pq de la partie Y située à la distance λ de la surface de séparation RS et d'épaisseur $d\lambda$ sera, par mètre carré, d'après ce qui précède,

$$dA = 2\pi\Delta \times \Delta d\lambda \int_\lambda^\varepsilon \varphi(r)\, dr = 2\pi\Delta^2 d\lambda \int_\lambda^\varepsilon \varphi(r)\, dr.$$

» Si nous intégrons l'expression précédente depuis $\lambda = 0$ jusqu'à $\lambda = \infty$ ou simplement jusqu'à $\lambda = \varepsilon$, puisque $\int_\lambda^\varepsilon \varphi(r)\, dr$ est nul dès que λ dépasse cette limite, nous aurons pour l'attraction au contact et par unité de surface

$$A = 2\pi\Delta^2 \int_0^\varepsilon d\lambda \int_\lambda^\varepsilon \varphi(r) dr.$$

ou bien, en remarquant que $\frac{d}{d\lambda}\int_\lambda^\varepsilon \varphi(r) dr = -\varphi(\lambda)$ et en intégrant par parties,

$$A = 2\pi\Delta^2 \left\{ \left[\lambda \int_\lambda^\varepsilon \varphi(r)\, dr \right]_0^\varepsilon + \int_0^\varepsilon \lambda\varphi(\lambda)\, d\lambda \right\}.$$

Or la première partie de la valeur de A est nulle; on a donc

$$A = 2\pi\Delta^2 \int_0^\varepsilon r\varphi(r)\, dr.$$

2° *Travail de désagrégation totale.*

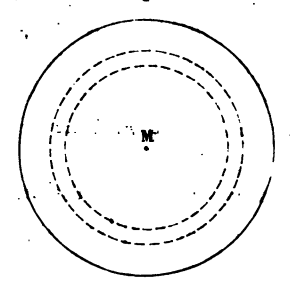
» Une molécule M est soumise à l'attraction de toutes les molécules qui l'entourent jusqu'à la distance limite ε; la désagrégation sera complète, par définition, quand chaque molécule M du corps aura été amenée à une distance de toutes les autres plus grande que ε.

» Le travail total de désagrégation s'obtiendra en prenant la somme des travaux de toutes les forces réciproques exercées par les molécules les unes sur les autres, depuis

les positions que ces molécules occupent, jusqu'à celles où



Fig. 3.



elles doivent être amenées pour que la désagrégation soit complète. Cherchons d'abord le travail opéré dans la désagrégation par les forces qui agissent sur une molécule M du corps; nous désignerons par μ le poids de cette molécule.

» Imaginons autour du point M une couche matérielle infiniment mince, comprise entre deux sphères de centre M et d'épaisseur r et $r+dr$; le poids de cette couche sera

$$4\pi r^2 dr \times \Delta,$$

et le travail opéré par les forces attractives que les divers éléments de cette couche exercent sur la molécule M, dans la désagrégation complète, sera

$$4\pi r^2 \Delta \mu dr \int_r^{\varepsilon} f(\rho)\, d\rho.$$

Si nous intégrons maintenant cette expression depuis $r=0$ jusqu'à $r=\varepsilon$, nous aurons le travail $d\mathfrak{T}$ de toutes les forces attractives exercées sur la molécule M par toutes les autres; nous aurons donc

$$d\mathfrak{T} = 4\pi\Delta\mu \int_0^{\varepsilon} r^2 dr \int_r^{\varepsilon} f(\rho)\, d\rho = 4\pi\Delta\mu \int_0^{\varepsilon} \varphi(r)\, r\, dr.$$

Soit n le nombre de molécules de poids μ comprises dans l'unité de volume du corps : en multipliant l'expression

précédente par n, on aurait la valeur non pas du travail total $\mathfrak{C}$ de désagrégation, mais du double de ce travail, puisque les forces attractives exercées par les molécules les unes sur les autres sont réciproques, et qu'en faisant ce qui vient d'être dit on aura compté deux fois le travail de chacune de ces forces ; on aura donc

$$\mathfrak{C} = 2\pi n \mu \Delta \int_0^\varepsilon \varphi(r)\, r dr;$$

mais $n\mu$ n'est autre chose que le poids de toutes les molécules comprises dans l'unité de volume, on a donc

$$n\mu = \Delta;$$

d'où

$$\mathfrak{C} = 2\pi \Delta^2 \int_0^\varepsilon \varphi(r)\, r dr,$$

d'où

$$\mathfrak{C} = \mathrm{A}.$$

A est l'attraction au contact par unité de surface, $\mathfrak{C}$ est le travail de désagrégation totale de l'unité de volume, le travail T de désagrégation totale du volume v du corps considéré sera donc

$$\mathrm{T} = \mathrm{A} v,$$

et si v représente le volume d'un kilogramme de la substance, T sera le travail de désagrégation totale de ce kilogramme. »

164. Considérons maintenant 1 kilogramme d'un liquide à saturation, c'est-à-dire à la température et sous la pression de la vapeur saturée qu'il peut produire, et soient :

u le volume à l'état liquide,

v le volume à l'état gazeux,

A l'attraction au contact à l'état liquide,

A_1 l'attraction au contact à l'état gazeux,

L la chaleur latente de vaporisation,

E l'équivalent mécanique de la chaleur,

P la pression en kilogrammes sur 1 mètre carré pour une atmosphère.

Pour passer à l'état de vapeur, ce corps exige un travail EL; si on retranche le travail externe $Pp(v-u)$ et si on ajoute le travail total de désagrégation physique en partant de l'état gazeux $A_1 v$, on obtient évidemment le travail total de désagrégation physique. On a donc la relation

$$(282) \qquad Au \leqq EL + A_1 v - Pp(v-u).$$

Le signe $<$ doit remplacer le signe de l'égalité toutes les fois que le passage à l'état de vapeur est accompagné d'un travail chimique; il arrive fréquemment qu'un tel changement d'état rend la combinaison moins intime.

Pour une première approximation, on peut dans l'équation (282) remplacer A par $\frac{P(1+\alpha t)\alpha'}{\alpha\beta}$ et supprimer les deux derniers termes qui sont très-petits en comparaison de Au; il vient

$$(283) \qquad \beta \geqq \frac{P}{1000\alpha E} \cdot \frac{(1+\alpha t)\alpha'}{DL}.$$

α' est le coefficient de dilatation à l'état liquide,
D la densité à l'état liquide,
β le coefficient de compressibilité à l'état liquide,
α le coefficient de dilatation à l'état gazeux parfait.
On a d'ailleurs

$$(284) \qquad \log \frac{P}{1000\alpha E} = 0,81204.$$

La formule (283) renferme les lois suivantes :

1° Le coefficient de compressibilité est proportionnel au binôme de dilatation relatif à l'état gazeux parfait;

2° Il est proportionnel au coefficient de dilatation à l'état liquide;

3° En raison inverse de la densité;

4° En raison inverse de la chaleur latente. . . .

Mais ces lois sont applicables, comme il a été dit, seulement aux cas où l'état chimique demeure sensiblement invariable. J'ai réuni dans un tableau les nombres que j'ai pu me procurer.

NOMS.	A 0°			β	
	D	L	α'	calculé.	par expér.
Éther sulfurique.......	0,736	94,00	0,001513	0,00014	0,00014
Essence de térébenthine.	0,8697	69?	0,0007	0,0007	0,0007
Sulfure de carbone	1,293	90,00	0,00114	0,00006	0,00008
Alcool..............	0,815	236,5	0,0010486	0,00004	0,00007
Esprit de bois........	0,821	264?	0,0011856	0,00004	0,00007
Eau à 100 degrés.......	0,958	536,2	0,00086	0,00001	0,00004
Mercure.............	13,59	77?	0,0001802	0,000001	0,000003
Chloroforme.........	1,525	67,00	0,001107	0,00007	0,00006

On voit que pour l'éther sulfurique et l'essence de térébenthine l'égalité se montre; les autres corps composés présentent l'inégalité dans le sens qui indique une combinaison devenue moins intime. Le mercure en qualité de corps simple paraît *a priori* devoir donner un exemple d'égalité parfaite et le contraire arrive; il se comporte comme un corps composé dans lequel une décomposition chimique s'effectuerait en partie ou complétement; mais ce fait cesse de paraître en contradiction manifeste avec ce qui précède quand on ne perd pas de vue ce qui concerne le soufre. Au reste, la chaleur latente du mercure à o degré est inconnue, elle surpasse probablement le nombre employé 77, ce qui augmente encore la différence; de plus, les coefficients de compressibilité n'ont point été déterminés sous la pression correspondant à la saturation.

165. Le chloroforme conduit à une inégalité de sens con-

traire; mais il ne faut pas oublier que les coefficients de compressibilité par expériences ne sont pas connus avec une grande approximation. Voici un moyen que j'ai donné il y a plusieurs années pour obtenir ces nombres avec certitude.

Dans un piézomètre métallique, par exemple, on introduit le liquide à expérimenter; ce premier instrument est contenu dans un autre piézomètre, et l'intervalle est rempli d'un liquide quelconque. On exerce une pression dans l'appareil central et on y observe l'abaissement du liquide ainsi que l'élévation dans le tube gradué du piézomètre extérieur. La différence ferait connaître, sans aucune correction basée sur les formules trouvées analytiquement par suite d'hypothèses incertaines, le coefficient de compressibilité si la matière solide qui constitue les parois du premier instrument ne changeait pas de volume, et il suffirait d'employer successivement plusieurs pressions différentes pour obtenir par un calcul ou par une courbe le coefficient qui correspond à une variation infiniment petite de pression. En recommençant à la même température et employant les uns après les autres plusieurs appareils dans lesquels on ferait varier l'épaisseur des parois du piézomètre central, on obtiendrait des coefficients de compressibilité qu'il faudrait lier ensemble par une formule empirique dans laquelle on ferait l'épaisseur nulle pour avoir enfin le résultat exact. Une courbe pourrait remplacer la formule empirique.

166. *Loi qui régit le travail de désagrégation.* — Dans mes précédents Mémoires je me suis servi de la fonction $\varphi(ut)$ pour représenter le travail interne qui, d'après la manière dont je l'ai défini, se confond, au signe de la différentielle près, avec le travail de séparation des molécules, et j'ai prouvé (*Annales de Chimie et de Physique*, juin 1864, p. 201) que l'attraction au contact a pour va-

leur $-\frac{d\varphi(ut)}{du}$; l'expression (281) conduit donc à l'égalité

$$(285) \qquad \frac{d\varphi(ut)}{\varphi(ut)} = -\frac{du}{u}$$

qui donne, en intégrant et représentant la constante par ψt,

$$(286) \qquad \varphi(ut) = \frac{\psi t}{u}.$$

Ainsi, *dans un kilogramme d'un corps quelconque, le travail restant à accomplir pour séparer complètement les molécules à température constante est en raison inverse du volume*; son expression générale est le produit de l'inverse du volume par une fonction de la *température seule*.

167. Cette valeur substituée dans les dérivées du travail interne que j'ai données précédemment (*Annales de Chimie et de Physique*, juin 1864, p. 197) donne les formules

$$(287) \qquad \frac{\psi(t)}{u^2} = \frac{P(1+\alpha t)}{\alpha}\frac{dp}{dt} - Pp,$$

$$(288) \qquad \frac{d^2p}{dt^2} = -\frac{\alpha\psi'(t)}{P(1+\alpha t)}\cdot\frac{1}{u^2},$$

$$(289) \qquad \frac{\psi'(t)}{u} = E(c'-c) + \frac{P(1+\alpha t)}{\alpha}\cdot\frac{\left(\frac{dp}{dt}\right)^2}{\left(\frac{dp}{du}\right)}.$$

La seconde fournit, en intégrant, la valeur de la pression

$$(290) \qquad p = A + Bt + \frac{T}{u^2};$$

mais A et B désignent des fonctions inconnues du volume seul, et T une fonction inconnue de la température seule liée avec la fonction ψ par la relation

$$(291) \quad T'' = -\frac{\alpha\psi'(t)}{P(1+\alpha t)} \quad \text{ou} \quad -\psi(t) = \frac{P(1+\alpha t)}{\alpha}T' - PT + \text{const.}$$

D'ailleurs il est facile, en acceptant les dérivées partielles d'ordres supérieurs, d'éliminer les fonctions inconnues et de montrer qu'on a

$$(292)\qquad u\frac{d^3p}{dt^2du}+\frac{d^2p}{dt^2}=0.$$

Lorsqu'on prend pour variables indépendantes la pression et le volume, et qu'on considère les corps dont les capacités à pression constante et à volume constant sont, la première indépendante de la pression et la seconde indépendante du volume, il existe une relation du second ordre très-simple qui est due à M. Combes :

$$\frac{\dfrac{d^2t}{dp\,dv}}{\dfrac{dt}{dp}\cdot\dfrac{dt}{dv}}=\frac{\alpha}{1+\alpha t}.$$

L'équation (290) peut remplacer (288); quant à (289), on peut lui substituer la formule obtenue par l'élimination de $\psi'(t)$; cela donne une relation

$$(293)\qquad \frac{E\alpha(c'-c)}{P(1+\alpha t)}+\frac{\left(\dfrac{dp}{dt}\right)^2}{\left(\dfrac{dp}{du}\right)}+u\frac{d^2p}{dt^2}=0,$$

dans laquelle c désigne la capacité vraie et c' la capacité à pression constante; combinée avec (290), elle fait retrouver la formule que j'ai déjà donnée dans le même cahier des *Annales*, p. 199. Toutefois, elle est plus avantageuse parce qu'il n'y entre aucune fonction inconnue, et, si on introduit les coefficients de dilatation et de compressibilité α' et β dont les valeurs sont données dans la même page, il vient

$$(294)\qquad c'-c=\frac{P(1+\alpha t)\alpha'^2u}{E\alpha\beta}-\frac{P(1+\alpha t)u}{E\alpha}\cdot\frac{d^2p}{dt^2}.$$

168. Pour les substances dans lesquelles le travail interne

dépend du volume seul, ψ et T^v sont des constantes et $\frac{d^2p}{dt^2}$ est nul; (294) se simplifie et l'on retrouve une formule connue. Si on applique pour cette même classe de corps (287) aux solides et aux liquides, le dernier terme est insensible et l'on obtient, en introduisant α' et β,

$$(295) \qquad \frac{P(1+\alpha t)\alpha'}{\alpha\beta} = \frac{\psi t}{u^2}.$$

(294) et (295) combinés fournissent, en appelant N la constante $\frac{\psi(t)}{E}$ qui n'est pas la même pour deux corps différents,

$$(296) \qquad c' - c = N\frac{\alpha'}{u}.$$

Pour une substance quelconque non gazeuse, on peut se servir de cette dernière formule comme d'un *caractère* qui permet de voir si le travail interne est véritablement fonction du volume seul. En l'appliquant à l'eau considérée à 50 et à 100 degrés, elle donne deux valeurs de N qui diffèrent de leur moyenne d'environ $\frac{1}{3}$ de sa valeur, et l'on est assuré par là que, pendant ce changement de température, la combinaison des éléments de ce liquide devient moins intime.

Les formules (295) et (296), quand on ne néglige rien, sont un peu plus compliquées; (295) doit être remplacé par l'équation

$$(297) \qquad \frac{P(1+\alpha t)\alpha'}{\alpha\beta} = \frac{\psi(t)}{u^2} + Pp,$$

et (296) par

$$(298) \qquad c' - c = N\frac{\alpha'}{u} + \frac{Pp}{E}\alpha' u = \left(\frac{N}{u} + \frac{Ppu}{E}\right)\alpha'.$$

169. Le nouveau théorème conduit à la détermination de l'attraction au contact chimique en présence de laquelle l'attraction au contact physique est négligeable, au moins

dans une première approximation. Prenons l'eau pour exemple.

Le travail total de désagrégation chimique égale le travail de combinaison; pour 1 kilogramme, c'est

(299) $3829,1 \times 437$ kilogrammètres.

Le travail de désagrégation totale physique est moindre que 536×437; on peut n'en pas tenir compte. En divisant (299) par $u = \frac{1}{1000}$, on obtient l'attraction au contact chimique,

1.673.317.000 kilogrammes,

pour 1 millimètre carré, ce serait encore

1673 kilogrammes,

tandis que l'attraction au contact physique est seulement 70 kilogrammes, c'est-à-dire 24 fois moindre.

On voit par ce calcul quelle force énorme il faudrait pour séparer l'oxygène de l'hydrogène, si les moyens mécaniques ne nous faisaient pas entièrement défaut. Toutefois, les attractions décroissent tellement vite quand la distance augmente, qu'il faut bien se garder de croire que le travail total de séparation est exprimé par des nombres aussi considérables. Dans la suite de ce Mémoire, cette vérité ressortira pleinement en ce qui concerne les désagrégations physiques.

Première remarque. — Pour bien concevoir l'attraction au contact chimique, il faut partager le corps en tranches de l'épaisseur d'une molécule et placer par la pensée dans chacune des tranches le même nombre de molécules, ce qui n'exige qu'un travail interne physique négligeable ici; l'attraction au contact chimique s'applique à la séparation de l'hydrogène et de l'oxygène contenus dans les molécules d'une tranche.

Seconde remarque. — Dans les calculs de physique ma-

thématique relatifs aux attractions, on remplace souvent les sommations de termes discontinus par des intégrations continues. Si on admet avec Cauchy la légitimité d'une telle méthode appliquée dans ces circonstances, on est conduit à une conséquence très-importante. L'attraction au contact *calculée de la sorte* est proportionnelle au carré du poids spécifique, et cette loi est en opposition avec les faits (*Annales de Chimie et de Physique,* juin 1864); de là il résulte que :

Les constantes contenues dans la fonction qui exprime la loi de l'attraction ne sont pas toutes les mêmes pour diverses substances.

L'étude des phénomènes capillaires conduit à la même conclusion.

RECHERCHES DE THERMOCHIMIE,

PAR M. BERTHELOT.

Dans une suite de travaux publiés depuis plusieurs années, je me suis efforcé de rapprocher expérimentalement les origines des composés organiques de celles des composés minéraux, et de formuler des méthodes générales de synthèse (1). Pour pousser plus loin mes recherches, j'ai pensé qu'il convenait d'étudier d'une manière spéciale le mécanisme même de ces formations. Les expériences que j'ai publiées, sur les lois qui président à la production des combinaisons éthérées (2), ont été entreprises dans cette intention. Aujourd'hui je me propose d'examiner quels

(1) *Voir* mes *Leçons sur les Méthodes générales de Synthèse en Chimie organique,* chez Gauthier-Villars, libraire; 1864.

(2) *Voir* ces *Annales,* 3e série, t. LXV, LXVI et LXVIII, années 1862 et 1863.

phénomènes calorifiques président à la formation et à la décomposition des substances organiques; en d'autres termes, quelle est la grandeur du travail des forces vives mises en jeu pour exécuter leur synthèse. Un tel examen fait concevoir, d'une manière plus immédiate en quelque sorte que toute autre recherche, les différences et les analogies entre le mode de génération des combinaisons organiques et celui des combinaisons minérales. Il fournit d'ailleurs des données fondamentales pour la physiologie, aussi bien que pour la chimie.

J'avais d'abord l'intention de me borner à exposer sur ce sujet quelques expériences et quelques rapprochements, qui me paraissent dignes d'intérêt. Mais diverses personnes qui veulent bien s'intéresser à mes travaux m'ont fait observer que les problèmes relatifs à la mécanique des composés organiques sont les plus compliqués de tous, et que, pour bien faire entendre mes idées, il était indispensable de présenter d'abord un résumé des principes généraux qui me serviront de point de départ.

Ce résumé contiendra, à côté de certaines notions courantes de thermochimie, d'autres notions plus récentes et peu connues de la plupart des chimistes, et en outre certaines interprétations personnelles, auxquelles j'ai été conduit par mes expériences et mes réflexions. Le sujet est difficile : il n'a pas encore été exposé systématiquement; aussi j'espère que l'on voudra bien accueillir mon essai avec indulgence et excuser les erreurs dans lesquelles je puis être tombé.

Voici quel ordre je me propose de suivre dans mon exposition :

Premier Mémoire. — *Résumé des principes généraux relatifs à la chaleur dégagée dans les actions chimiques.*

Deuxième Mémoire. — *Détermination des quantités de chaleur dégagées ou absorbées dans la formation des*

principaux composés organiques, et plus généralement dans les réactions des corps hydrocarbonés.

Troisième Mémoire. — *Application de ces résultats à la chaleur animale.*

Quatrième Mémoire. — *Recherches et expériences relatives à l'influence de la chaleur, c'est-à-dire d'une élévation de température, sur les composés organiques.*

Cinquième Mémoire. — *Étude comparée des réactions endothermiques et exothermiques,* c'est-à-dire des réactions qui se produisent avec absorption de chaleur, et de celles qui ont lieu au contraire avec dégagement de chaleur.

RECHERCHES DE THERMOCHIMIE.

PREMIER MÉMOIRE.

SUR LA CHALEUR DÉGAGÉE DANS LES RÉACTIONS CHIMIQUES;

Par M. BERTHELOT.

Ce Mémoire sera partagé en trois paragraphes, savoir :

§ I. — De l'équivalence calorifique des transformations chimiques.

§ II. — Sur la chaleur de combinaison.

§ III. — Sur la chaleur atomique de combinaison.

§ I. — Équivalence calorifique des transformations chimiques.

On admet aujourd'hui qu'au moment de la combinaison chimique il y a précipitation des molécules les unes sur les autres, avec une grande vitesse : de là résulte un dégagement de chaleur, comparable à celui qui a lieu au moment du choc de deux masses sensibles, par exemple d'un marteau sur une enclume. En général, les phénomènes thermochimiques peuvent être attribués aux transformations de mouvement, aux changements d'arrangement relatif, enfin aux pertes de force vive qui ont lieu, au moment où les

molécules hétérogènes se précipitent les unes sur les autres pour former des composés nouveaux.

Ces phénomènes moléculaires sont beaucoup plus délicats que ceux qui relèvent de la mécanique ordinaire; leur étude a pris une face nouvelle par suite des développements récents de la théorie mécanique de la chaleur.

En effet, il est démontré aujourd'hui que dans les machines proprement dites il existe une relation directe entre la chaleur disparue et le travail produit. Toutes les fois qu'une certaine quantité de chaleur disparaît dans un système, sans se retrouver dans les systèmes environnants, on observe dans le système soit un accroissement de force vive, soit une production de travail correspondante. Cet accroissement de la force vive, actuelle ou virtuelle, est ce que l'on appelle *l'accroissement d'énergie sensible du système.* Réciproquement, s'il y a perte de force vive ou dépense de travail, dans un système, sans que cette perte ou cette dépense s'explique par un phénomène du même ordre et corrélatif dans un autre système, c'est-à-dire si l'énergie du système primitif diminue sans compensation, on observe le dégagement d'une quantité de chaleur proportionnelle à cette diminution. Les deux ordres de phénomènes sont donc équivalents. Ce principe d'équivalence est aujourd'hui démontré par des expériences directes, lorsqu'il s'agit du travail extérieur et sensible des machines. On est dès lors conduit à appliquer le même principe aux travaux moléculaires accomplis dans les phénomènes chimiques.

A la vérité la grandeur des derniers travaux ne peut pas être mesurée directement; mais le principe d'équivalence, étant supposé vrai pour les travaux moléculaires de cette nature, conduit à des conséquences que l'expérience vérifie.

Signalons d'abord la principale de ces conséquences. Si les quantités de chaleur, dégagées dans les réactions d'un système qui a subi une métamorphose chimique, représentent la somme des travaux qu'il faudrait accomplir pour

ramener le système, en sens inverse, à ses conditions initiales, nous pouvons appliquer à un pareil système un principe général de la mécanique, celui des forces vives. Or, d'après ce principe, étant donné un état primitif d'un système, et un état final également déterminé, la somme des travaux effectués dans la transformation doit toujours rester la même, quelle que soit la route suivie pour arriver au résultat final (1).

De là résulte ce théorème général de thermochimie :

Étant donné un système de corps simples ou composés, pris dans des conditions déterminées, si ce système éprouve des changements physiques ou chimiques, capables de l'amener à un nouvel état, sans donner lieu à aucun effet mécanique extérieur au système, la quantité de chaleur dégagée ou absorbée par l'effet de ces changements dépend uniquement de l'état initial et de l'état final du système. Elle est la même, quelles que soient la nature et la suite des états intermédiaires.

C'est ce que j'appellerai le principe de l'*équivalence calorifique des transformations chimiques.*

Nous venons de déduire ce principe *à priori*, en supposant qu'il y a équivalence entre les quantités de chaleur et le travail moléculaire des réactions chimiques. Mais le même principe peut aussi être regardé comme le résumé de toutes les expériences qui ont été faites jusqu'à ce jour en thermochimie. En effet, les conséquences auxquelles il conduit ont été vérifiées si souvent et de tant de manières, que l'on ne saurait élever de doute vraisemblable sur la légitimité de ce principe.

---

(1) On sait que ce théorème est sujet à de certaines réserves. Mais on sait aussi qu'il est généralement vrai pour tout système de points tel, que leurs actions réciproques dépendent uniquement de la distance qui sépare ces points : condition qui paraît remplie dans les corps matériels que nous connaissons ; car elle se vérifie par la conformité constante de l'expérience avec les conséquences théoriques de cette supposition.

Réciproquement, on peut donc regarder comme démontrée expérimentalement la supposition dont nous sommes partis : *entre les quantités de chaleur dégagées ou absorbées dans une transformation chimique, et la somme des travaux moléculaires nécessaires pour produire la transformation inverse, il y a équivalence.*

Le principe de l'équivalence calorifique des transformations chimiques a été aperçu depuis longtemps en thermochimie; mais, faute de le concevoir dans toute sa rigueur, on a souvent été conduit à des résultats inexacts.

Rappelons quelques-unes de ses conséquences générales :

1° La chaleur absorbée dans la décomposition d'un corps est précisément égale à la chaleur dégagée lors de la formation du même composé, pourvu que l'état initial et final soient identiques.

2° La quantité de chaleur dégagée dans une suite de transformations physiques et chimiques, accomplies simultanément, est la somme des quantités dégagées dans chaque transformation isolée. — Il est bien entendu, que dans les réactions que l'on compare, tous les corps doivent être ramenés à des états physiques absolument identiques.

3° Si l'on opère deux séries de transformations, en partant de deux états initiaux distincts pour aboutir au même état final, la différence entre les quantités de chaleur dégagées dans les deux cas sera précisément la quantité de chaleur dégagée (ou absorbée), lorsque l'on passe de l'un des états initiaux à l'autre.

4° On arrive à une conclusion analogue, dans le cas où les deux états initiaux sont identiques, les deux états finaux n'étant pas les mêmes.

5° Si un corps A, l'oxygène par exemple, dégage de la chaleur en s'unissant avec un autre corps B, tel qu'un métal, et si le composé AB (oxyde métallique, par exemple), cède ensuite le corps A (oxygène), à un troisième corps C (autre métal), pour former un nouveau composé AC (oxyde

du second métal), la chaleur dégagée dans la dernière réaction sera moindre que celle qui résulterait de l'union directe du corps A avec le corps C : la différence étant égale à la chaleur dégagée dans la combinaison AB opérée directement.

Nous ferons diverses applications de ce théorème aux oxydations et réductions indirectes. Signalons seulement le corollaire suivant :

6° Si le corps C dégage de la chaleur en déplaçant le corps B de la combinaison AB, pour former AC, il en résulte que la combinaison A + C dégage plus de chaleur que la combinaison A + B, toutes choses égales d'ailleurs.

§ II. — Chaleur de combinaison.

Examinons maintenant de plus près la relation qui existe entre les réactions chimiques et les quantités de chaleur dégagées par le fait de leur accomplissement.

Cette quantité n'est pas suffisamment définie par l'équation chimique de la réaction proprement dite : elle dépend aussi de l'état physique des corps primitifs, de celui des corps résultants et de diverses autres conditions que nous allons énumérer brièvement. Ces conditions sont principalement relatives aux changements d'état des corps, aux effets mécaniques extérieurs, enfin aux variations de température. Nous allons les exposer, puis nous chercherons à en éliminer l'influence, de façon à rendre toutes les réactions chimiques comparables entre elles.

I. — *Changements d'état.*

Rappelons rapidement des faits connus, en les appliquant à un exemple, tel que la formation du chlorhydrate d'ammoniaque, au moyen de l'acide chlorhydrique et de l'ammoniaque

$$AzH^3 + HCl = AzH^3HCl.$$

Si les deux gaz s'unissent sans intermédiaire, en formant du

chlorhydrate solide, à la température ordinaire, on obtiendra pour 1 équivalent du sel ($53^{gr},5$) environ. 42000 calor.;

si la réaction a lieu en présence d'une quantité d'eau capable de dissoudre le sel formé............. 38500;

si le gaz ammoniac seul a été dissous longtemps à l'avance et dans une grande quantité d'eau........... 30000;

si c'est le gaz chlorhydrique seul qui a été dissous à l'avance dans l'eau...................... 22000;

Les deux gaz, dissous séparément et longtemps à l'avance, en formant ensuite le chlorhydrate d'ammoniaque dissous, dégageront seulement.............. 13500 calories.

Enfin l'on obtiendrait des nombres différents en faisant réagir les deux gaz liquéfiés, au lieu d'être dissous;

Ou bien encore en condensant à l'avance l'un d'entre eux à la surface d'un corps poreux.

Je reviendrai tout à l'heure sur cette question des changements d'état, en parlant de la température.

II. — *Effets mécaniques extérieurs.*

La chaleur de combinaison varie, en raison des effets mécaniques extérieurs et sensibles qui peuvent l'accompagner.

Examinons quelques-unes des circonstances les plus intéressantes à ce point de vue, en nous attachant à la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène.

1° Nous pouvons prendre les deux gaz sous la pression atmosphérique, les mélanger dans l'intérieur d'un réservoir et les combiner peu à peu et sans explosion, dans l'intérieur du réservoir même.

2° La combinaison peut avoir lieu dans le réservoir même, en masse et avec explosion.

3° Nous pouvons mélanger les gaz dans un récipient, les comprimer à l'avance dans l'intérieur de ce récipient, puis déterminer leur combinaison, sans explosion, et dans le récipient même.

4° On peut au contraire lancer dans l'atmosphère les

gaz mélangés et comprimés à l'avance, et enflammer le jet gazeux, à mesure qu'il se dégage.

Une condition semblable est réalisée lorsque les deux gaz sont comprimés séparément, à la même pression, dans deux récipients distincts, puis mélangés seulement au moment même où ils sont lancés dans l'atmosphère et enflammés.

Ces dernières conditions sont précisément celles dans lesquelles on a déterminé en général la chaleur dégagée par la combinaison de l'oxygène avec l'hydrogène.

Passons en revue ces diverses circonstances :

1° La première (combinaison sans explosion, sous la pression atmosphérique, et dans le réservoir même), peut être regardée comme la condition normale, au point de vue théorique.

2° Le résultat est tout autre si un mélange d'hydrogène et d'oxygène, au lieu de se combiner peu à peu, dans un réservoir, et sans produire d'effets mécaniques notables sur les corps extérieurs; si ce mélange, disons-nous, se combine tout d'un coup, en masse et avec détonation : dans ce cas, il y aura disparition d'une certaine quantité de chaleur, correspondante aux effets mécaniques extérieurs développés par l'explosion. La chaleur dégagée dans cette circonstance sera donc moindre que dans la première. Cette même conclusion s'applique en général à la combinaison effectuée avec explosion, dans des conditions quelconques, comparée avec la même combinaison effectuée sans explosion, dans les mêmes conditions.

3° Au contraire, si l'hydrogène et l'oxygène sont mêlés à l'avance et comprimés dans un réservoir, par exemple à 10 atmosphères, puis combinés sans explosion dans le réservoir même : la quantité de chaleur qui se dégage alors est sensiblement la même que celle que produirait la combinaison du même poids de matière sous toute autre pression, sous la pression d'une atmosphère, par exemple, les gaz étant à volume constant. Ce résultat, très-digne d'at-

tention, découle de notre principe général. En effet, nous pouvons prendre les gaz, les comprimer à 10 atmosphères, puis les laisser se détendre dans une capacité vide dix fois aussi considérable : il résulte des expériences de Joule que cette dernière détente ne donne lieu à aucun dégagement sensible de chaleur. C'est là un fait d'expérience; c'est aussi une conséquence de la théorie des gaz parfaits. Il suit de là que la combinaison de deux gaz, dans les deux états indiqués de condensation, dégage précisément la même quantité de chaleur. Car la différence, si elle existait, devrait représenter la chaleur absorbée au moment de la détente.

Les choses se passeraient un peu différemment, s'il s'agissait de gaz imparfaits, corps dont la chaleur spécifique peut changer avec la pression. Mais nous n'entrerons pas dans ce dernier détail.

4° Soient enfin les deux gaz comprimés à l'avance, mélangés, lancés dans l'atmosphère et enflammés au même moment : dans cette circonstance, la quantité de chaleur produite sera plus considérable, toutes choses égales d'ailleurs, que dans le cas normal; parce que les gaz sont lancés dans l'atmosphère avec une certaine vitesse, laquelle se trouve détruite, par l'effet de la condensation de la vapeur d'eau produite. Le résultat de cette destruction de la force vive sensible des masses gazeuses primitives sera un dégagement de chaleur, lequel s'ajoutera à celui que produit la combustion opérée dans les conditions normales.

Toutefois, cet effet pourra être compensé en partie, dans le cas où les masses gazeuses qui se combinent auraient pu communiquer auparavant une partie de leur vitesse aux gaz atmosphériques, travail extérieur qui donne lieu à une absorption de chaleur.

L'ensemble des conditions exprimées par le quatrième cas est, on le voit, assez compliqué. Cependant ce sont, comme je l'ai dit, les conditions dans lesquelles on a déter-

miné les chaleurs de combustion. Mais l'erreur qui peut en résulter doit être regardée comme négligeable, dans ces dernières expériences, parce que la vitesse avec laquelle les gaz arrivent dans le calorimètre est très-faible.

III. — *Température*.

Examinons maintenant l'influence de la température sur les quantités de chaleur dégagées dans les réactions.

Cette influence peut être discutée sous deux points de vue bien différents : au point de vue de la température à laquelle la réaction est déterminée, et au point de vue de la température à laquelle on mesure les quantités de chaleur dégagées.

1° Qu'arrive-t-il quand une combinaison est déterminée à des températures différentes?

2 volumes d'hydrogène et 1 volume d'oxygène, chauffés ensemble et sans intermédiaire, se combinent seulement à une température comprise entre 400 et 500 degrés. Cependant les deux mêmes gaz peuvent être combinés au-dessous de 100 degrés, sous l'influence de la mousse de platine ajoutée pendant l'expérience. Enfin la combinaison peut se faire dans le dernier cas avec inflammation du mélange, et elle peut aussi s'opérer sans que le mélange entre en ignition. La quantité de chaleur dégagée est-elle la même dans ces diverses circonstances?

On doit répondre que les quantités de chaleurs dégagées seront toujours égales, si l'hydrogène et l'oxygène sont à la même température, au commencement de l'expérience, et si l'eau produite est ramenée à la même température à la fin, quelle que soit la température à laquelle la combinaison ait été déterminée. C'est là une conséquence directe du principe général de l'équivalence calorifique des transformations chimiques. L'étude comparée des réactions par voie sèche et par voie humide la confirme continuellement.

2° Mais on peut examiner aussi le cas où les tempéra-

tures initiales et finales du système ne sont pas les mêmes.

Ici se présentent des considérations de la plus haute importance, au point de vue de la mesure des affinités chimiques. Comparons, par exemple, la formation de l'eau, par l'union de l'oxygène et de l'hydrogène pris à 0 degré, l'eau qui résulte de leur combinaison étant également ramenée à 0 degré; avec la formation de cette même eau à 100 degrés, au moyen de l'hydrogène et de l'oxygène portés d'avance à cette température.

Les quantités de chaleur dégagées peuvent être fort différentes, parce qu'elles dépendent de l'état physique de l'eau et varient, suivant que cette substance est solide, liquide ou gazeuse.

Elles varient également parce que la chaleur spécifique de l'eau solide (0,47 entre — 80 degrés et 0) n'est pas la même que celle de l'eau liquide (1,00 à 0): ni cette dernière chaleur spécifique, identique avec celle de l'eau gazeuse (0,48 entre 120 et 220 degrés).

Enfin elles varient encore pour un même état physique, quoique dans de moidres limites, parce que la chaleur spécifique de l'eau change continuellement avec la température.

Pour mettre en évidence ces variations dans la chaleur dégagée par le fait d'une même réaction chimique, suivant la température à laquelle on accomplit ladite réaction, j'ai cru utile de calculer le tableau suivant. J'ai pu le faire, à l'aide des précieuses données que nous devons à M. Regnault, et en admettant en outre que la quantité de chaleur dégagée par la formation de 18 grammes d'eau liquide = H^2O^2, à 0 degré, est égale à 69000 calories.

Quantité de chaleur dégagée par la formation d'un double équivalent d'eau, $H^2O^2 = 18$ *grammes* (1).

		A la température de				
		− 80°	0°	+ 100°	+ 200°	
Eau solide...		70 280	70 400	»	»	Croît régulièrement avec l'élévation de température.
» liquide..		»	69 000	68 200	67 400	Décroît régulièrement avec l'élévation de température.
Eau gazeuse.	Vapeur saturée (pression variable).	58 100 (2)	58 600 (3)	58 960 (4)		Croît régulièrement avec l'élévation de température.
	Pression atmosphérique.	»	58 600	58 760		

Ainsi, à une même température, telle que 0 degré, la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène, suivant qu'elle donne lieu à un corps solide, liquide ou gazeux, dégage des quantités de chaleur égales à 70 400, 69 000 ou 58 100 calories. Ces variations montrent toute l'importance de l'état physique des corps, relativement aux chaleurs de combinaison.

Dans les cas où les déplacements réciproques produits par les affinités peuvent être expliqués par les quantités de chaleur dégagées dans les réactions, on voit comment ces déplacements, à une même température, sont susceptibles d'être influencés par les changements d'état.

L'influence de la température, alors même que l'on envisage l'eau sous un seul et même état, n'est pas moins manifeste ; car la chaleur dégagée par la combinaison s'accroît avec l'élévation de température, pour l'eau solide et

(1) *Voir* le détail de ce calcul dans la *Revue des Cours publics* pour 1865, p. 527 et suiv.; Germer Baillière.

(2) Pression 5 millimètres environ.

(3) Pression 760 millimètres.

(4) Pression $760^{mm} \times 15,5$.

pour l'eau gazeuse; tandis qu'elle décroît pour l'eau liquide. On rendra compte tout à l'heure de ces variations.

Enfin la pression exerce également une influence très-sensible sur la chaleur dégagée dans la formation de l'eau gazeuse, soit qu'il s'agisse de la vapeur saturée à diverses températures, soit qu'il s'agisse de la vapeur saturée et non saturée à une même température. Mais cette influence se rattache de trop près à la théorie nouvelle des vapeurs pour qu'il soit convenable d'y insister ici.

Au contraire, je crois indispensable d'indiquer la formule générale, à l'aide de laquelle j'ai calculé les nombres du tableau ci-dessus. Cette formule est d'une grande importance, parce qu'elle s'applique à toute espèce de réactions : j'en ferai plus loin de nombreuses applications.

1. Soit Q_T la quantité de chaleur dégagée, à la température T, dans une réaction opérée sur un poids donné de matière, tel qu'un équivalent; soit Q_t la quantité dégagée, à une autre température t, moins élevée que T, dans la même réaction opérée sur le même poids de matière : il s'agit de savoir quelle est la relation qui existe entre ces deux quantités.

Pour la calculer, observons que nous pouvons opérer la réaction de deux manières différentes :

Premier procédé. — Nous déterminons la réaction et nous en mesurons les effets calorifiques à la température la plus basse t; nous obtenons ainsi Q_t.

Deuxième procédé. — Nous pouvons encore porter le système initial, sans changement chimique, de t à T, ce qui répond à une absorption de chaleur, U; puis nous déterminons la réaction; nous mesurons les effets calorifiques à la température T, ce qui fournit Q_T; enfin, nous ramenons les produits de la réaction, par un simple abaissement de température et sans nouveau changement chimique, de T à t, ce qui répond à un dégagement de chaleur, V.

Les états initiaux et finaux étant les mêmes dans ces deux procédés, les quantités de chaleur dégagées (ou absorbées) seront les mêmes ; d'où l'on tire la relation générale :

[1] $$Q_t = Q_T - U + V.$$

En d'autres termes, la quantité de chaleur dégagée chimiquement à la température la plus basse est égale à la quantité dégagée chimiquement à la température la plus haute, cette dernière quantité étant diminuée de la quantité de chaleur physiquement absorbée par le système des corps initiaux entre les deux températures, et augmentée de la quantité de chaleur dégagée physiquement par le système final, entre les mêmes températures.

On tire encore de là, par une simple transposition,

[2] $$Q_T = Q_t + U - V.$$

L'expression (U — V) représente la *variation de la chaleur de combinaison.*

Cette formule s'applique à toute espèce de réactions.

Développons quelques-unes de ses conséquences.

2. La formule précédente fait intervenir la chaleur absorbée par le système des corps initiaux et la chaleur absorbée par le système des corps résultants, pendant un même intervalle de température. Or si l'on envisage séparément chacun des corps du système initial, on pourra décomposer le terme général U en une suite de termes individuels, relatifs à chacun des corps simples ou composés qui forment le système initial.

$$U = u_1 + u_2 + u_3 + \ldots.$$

De même pour le système final,

$$V = v_1 + v_2 + v_3 + \ldots.$$

Maintenant chacun de ces termes $u_1, u_2, u_3, \ldots, v_1, v_2, v_3, \ldots$ est lui-même la somme de quantités de chaleur de deux espèces, savoir :

1° La chaleur absorbée par les changements d'état (fusion, volatilisation, etc.), sans changement de température;

2° La chaleur absorbée par les changements de température, sans changement d'état.

La dernière quantité s'obtiendra en multipliant la chaleur spécifique moyenne du corps, sous chacun des états qu'il traverse successivement, par l'intervalle de température correspondant à chacun de ces états et par le poids dudit corps mis en expérience.

Nous rapporterons toutes les réactions aux équivalents. Dès lors, dans nos calculs, la chaleur de fusion et la chaleur de vaporisation, telles qu'elles figurent dans les Traités de physique, où elles sont rapportées à l'unité de poids, se trouveront multipliées par l'équivalent de chaque corps. Le produit constituera :

La *chaleur atomique de fusion;*

La *chaleur atomique de vaporisation* (*sous une pression donnée*), *etc.*

De même, la chaleur spécifique multipliée par l'équivalent constituera la *chaleur spécifique atomique.* C'est un nombre qui varie, suivant que le corps est pris à l'état solide, liquide ou gazeux, et même pour un état unique, selon qu'il est envisagé à diverses températures.

Précisons davantage ces notions, en les appliquant à des cas moins généraux. Soit un corps composé, tel que l'eau, obtenu par la réunion de deux corps simples. L'état physique de l'hydrogène et de l'oxygène ne change pas, pendant tout l'intervalle thermométrique que nous envisageons dans les expériences chimiques, et même leur chaleur spécifique peut être regardée comme invariable.

Le terme U se réduit donc alors au produit de la température par la somme des chaleurs spécifiques atomiques de l'hydrogène et de l'oxygène. Cette somme étant égale, d'après les nombres de M. Regnault, à $3,48 + 6,82 = 10,3$; on

aura, quels que soient T et t :

$$U = 10,3 \times (T - t).$$

Pour calculer V, il faut préciser davantage les lim[illegible]aleur température. Soit la formation de l'eau solide, entre — [illegible]elle[illegible] grés et o. La chaleur spécifique moyenne de l'eau solide étant 0,474 pour l'unité de poids, la chaleur atomique de l'eau solide sera 8,53.

Donc, dans cet intervalle, on a

$$V = 8,53 \times (T - t);$$

ce qui fournit, pour représenter la variation des chaleurs de combinaison, l'expression

$$U - V = 1,8 \times (T - t).$$

Donc, cette variation (U — V) est positive, c'est-à-dire que la chaleur de combinaison croît avec la température pour l'*eau solide*

Il en sera de même pour l'*eau gazeuse*, entre 100 et 200 degrés, et pour la même raison.

Au contraire, la chaleur de formation de l'*eau liquide*, entre o et 200 degrés, ira en décroissant avec l'élévation de température. En effet, la chaleur spécifique moyenne de l'eau liquide étant égale à 1,02 environ dans cet intervalle, sa chaleur atomique sera égale à 18,4; donc, dans cet intervalle, on a

$$V = 18,4\,(T - t),$$

ce qui fournit, pour représenter la variation de chaleur de combinaison, l'expression

$$U - V = -8,1\,(T - t);$$

terme négatif qui pourrait prendre une valeur considérable, si l'intervalle de température pendant lequel l'eau demeure liquide était plus étendu.

3. En général, dans tout intervalle de température tel,

qu'aucun des corps primitifs et aucun des corps finaux, envisagé isolément, n'éprouve de changement d'état, la chaleur de combinaison pourra être calculée par la formule :

$$Q_T = Q_t + (\Sigma c - \Sigma c_1)(T - t),$$

Σc étant la somme des chaleurs spécifiques atomiques moyennes des corps primitifs dans cet intervalle, et Σc_1 étant la somme analogue pour le système final (1).

La chaleur de combinaison ira en croissant ou en décroissant avec la température, selon que le terme Σc l'emportera sur le terme Σc_1 ou lui sera inférieur.

Divers cas peuvent se présenter ici, suivant l'état physique des divers composants et composés. Soit d'abord le cas très-simple où deux corps s'unissent en formant un composé unique, et où les corps composants, aussi bien que leur composé, possèdent tous trois le même état dans l'intervalle de température que l'on envisage, tous trois étant gazeux par exemple (hydrogène et oxygène formant de l'eau, au-dessus de 100 degrés); ou bien tous trois étant liquides (amylène et eau formant de l'alcool amylique); ou bien enfin tous trois étant solides (soufre et plomb formant du sulfure de plomb). Dans cette circonstance, l'observation prouve que la somme des chaleurs spécifiques des composants est le plus souvent supérieure à celle du composé. Par suite, la chaleur de combinaison ira en croissant régulièrement dans cet intervalle de température.

4. Cependant, les choses peuvent se passer différemment, mais dans des cas plus rares. Tel est celui où un composé liquide résulte de l'union de deux composants solides ou gazeux. En effet, la chaleur spécifique d'un corps liquide est généralement beaucoup plus grande que celle

(1) La formule [3] ne diffère que par l'introduction des équivalents et des chaleurs spécifiques atomiques, de celle que M. Kirchoff a donnée pour représenter la chaleur dégagée dans la formation de l'eau, à l'état gazeux.

du même corps gazeux ou solide. Elle est à peu près double de celle du corps gazeux, dans le cas de l'eau et du brome; elle est double de celle du corps solide, dans le cas de l'eau et de l'iode, etc. De là certaines anomalies, la chaleur spécifique d'un composé pouvant devenir exceptionnellement supérieure à celle de ses composants.

Ce cas se présente notamment pour l'eau. Il en résulte que la chaleur de formation de l'eau, avec les éléments, va en décroissant, pendant l'intervalle de liquidité de l'eau.

5. Voici une autre remarque d'une grande importance. Pendant tout intervalle de température qui ne répond à aucun changement d'état, il arrive en général que les deux sommes des chaleurs spécifiques des composants et des composés qui en résultent, c'est-à-dire Σc et Σc_1, diffèrent peu l'une de l'autre. Par suite, dans tous les cas où la chaleur de combinaison est considérable, et tant que l'on envisage seulement des intervalles de température qui ne dépassent pas quelques centaines de degrés, la correction qui résulte des calculs précédents est faible et difficile à distinguer des erreurs d'expérience.

6. Au contraire les changements d'état, c'est-à-dire les fusions et surtout les vaporisations, font varier subitement et suivant une proportion notable les quantités de chaleur dégagées dans les réactions.

C'est pourquoi il est nécessaire de tenir compte séparément de chacun de ces changements, pour chacun des corps du système initial et du système final. Développons le calcul de ces relations.

Soient $f_1, f_2, \ldots$, les chaleurs atomiques de fusion des corps du système initial;

$f_1', f_2', \ldots$, celles des corps du système final;

Soient encore $\varphi_1, \varphi_2, \ldots$ les chaleurs atomiques de vaporisation des corps du système initial, sous la pression normale,

Et $\varphi_1', \varphi_2', \ldots$, celles des corps du système final.

Soient encore $t_1, t_2, t_3, t_4, \ldots, t_\alpha$, les températures correspondantes à ces fusions et à ces vaporisations, ces températures étant rangées dans l'ordre de leur élévation croissante, depuis t jusqu'à T;

Soient enfin c et c_1, les chaleurs spécifiques atomiques moyennes dans l'intervalle compris de t à t_1;

c' et $c'_1, \ldots$, dans l'intervalle de t_1 à t_2,

Et ainsi de suite jusqu'à $c^{(\alpha)}$ et $c_1^{(\alpha)}$, qui se rapportent au dernier intervalle compris entre t_α à T.

On arrive ainsi aux formules suivantes :

$$U = \Sigma c(t_1 - t) + \Sigma c'(t_2 - t_1) + \ldots + \Sigma c^{(\alpha)}(T - t_\alpha) + \Sigma f + \Sigma \varphi;$$

$$V = \Sigma c_1(t_1 - t) + \Sigma c'_1(t_2 - t_1) + \ldots \Sigma c_1'^{(\alpha)}(T - t_\alpha) + \Sigma f' + \Sigma \varphi',$$

Et on tire de là la formule générale

$$[4] \quad Q_T = Q_t + (\Sigma c - \Sigma c_1)(t_1 - t) + \ldots (\Sigma c^{(\alpha)} - \Sigma c_1^{(\alpha)})(T - t_\alpha) + \Sigma f + \Sigma \varphi - \Sigma f' - \Sigma \varphi'.$$

On retrouve ici à première vue la distinction des deux ordres de termes, les uns relatifs aux chaleurs spécifiques et qui varient proportionnellement aux différences des températures, les autres relatifs aux changements d'état et dont la valeur est constante.

7. Lorsque la quantité de chaleur dégagée dans une réaction est très-grande, et dans le cas où l'on se borne à une première approximation, cette formule peut subir une simplification remarquable. En effet, dans cette circonstance, les divers produits de la forme

$$(\Sigma c - \Sigma c_1)(t_1 - t)$$

sont relativement assez petits pour être négligés, et la différence des deux quantités Q_T et Q_t se réduit à peu près aux chaleurs de fusion et de vaporisation :

$$[5] \quad Q_T = Q_t + \Sigma f + \Sigma \varphi - \Sigma f' - \Sigma \varphi'.$$

8. Il y a plus : il arrive souvent, surtout en chimie or-

ganique, que l'on opère uniquement sur des corps liquides et gazeux; ou bien encore il arrive que les chaleurs atomiques de fusion, beaucoup plus faibles que les chaleurs atomiques de vaporisation, peuvent être négligées dans une première approximation. Dans ces circonstances, tout se réduira donc à tenir compte des chaleurs de vaporisation.

Or, l'expérience prouve que, pour produire des volumes gazeux égaux des différents corps, il faut des quantités de chaleur qui demeurent comprises dans un certain ordre de grandeur assez limitée. Voici quelques nombres calculés à l'aide des données de M. Regnault (les trois derniers exceptés) et qui montreront l'étendue de ces différences.

Soit la formation d'un même volume des vapeurs suivantes, sous la pression normale :

	Calories.
H^2O^2 (eau) absorbe	9600
$C^2H^4O^2$ (alcool méthylique)	8400
$C^4H^6O^2$ (alcool ordinaire)	9800
$C^{10}H^{10}O^2$ (alcool amylique)	10600
$C^4H^4[C^4H^6O^2]$ (éther ordinaire)	6700
$C^4H^4[C^4H^4O^4]$ (éther acétique)	10900
$C^6H^6O^2$ (acétone)	7500
$C^{12}H^7$ (benzine)	7200
$C^{20}H^{16}$ (essence de térébenthine)	9400
S^2O^4 (acide sulfureux)	6000
I^2 (iode)	6100
Br^2 (brome)	7300
Etc., etc.	

Ces nombres oscillent entre des limites extrêmes qui ne dépassent pas 6000 et 11000. En moyenne, pour réduire à l'état gazeux 1 équivalent d'un corps et former 4 volumes de sa vapeur, il faut environ 8000 calories.

En adoptant ce chiffre, on voit que, la quantité de chaleur dégagée dans une réaction exécutée à une certaine température, étant trouvée par expérience, pour calculer

la même quantité à une température plus élevée, et en se bornant à une première approximation, il suffira de tenir compte du nombre des équivalents des corps qui deviennent gazeux dans cet intervalle. Soient n le nombre des équivalents des corps du système initial qui deviennent gazeux, et n' le nombre de ceux du système final; on trouve ainsi

$$[6] \qquad Q_T = Q_t + (n - n')\,8000.$$

Si le volume des corps du système primitif qui deviennent gazeux est le même que celui des corps du système final, on voit que la chaleur dégagée aux deux températures sera sensiblement la même. C'est précisément ce qui arrive à l'alcool, en tant que formé d'eau et de gaz oléfiant, cette formation étant envisagée soit à 0 degré, soit à 200 degrés :

$$C^4H^4 + H^2O^2 = C^4H^6O^2.$$

Dans le premier membre de cette équation, 4 volumes d'eau deviennent gazeux en passant de 0 degré à 200 degrés; dans le deuxième membre, 4 volumes d'alcool deviennent également gazeux en passant de 0 degré à 200 degrés. Les volumes gazeux qui se forment dans cet intervalle étant les mêmes de part et d'autre, ils absorberont à peu près les mêmes quantités de chaleur, et la chaleur de formation de l'alcool ne changera pas sensiblement. C'est ce que vérifie d'ailleurs plus complétement un calcul tout à fait rigoureux, possible dans le cas de l'alcool, et que j'exposerai plus loin (p. 391).

§ III. — Chaleur atomique de combinaison.

1. D'après ce qui précède, la chaleur dégagée dans une réaction chimique déterminée n'est pas une quantité constante; car elle varie avec l'état physique des corps, la température et diverses autres conditions. Aussi les quantités de chaleur dégagées dans la formation des composés analogues ne sont-elles pas comparables dans la plupart des cas, parce qu'elles ne correspondent pas à des états sem-

blables des composants et des composés. Comment comparer, par exemple, la chaleur dégagée dans la formation du *gaz* chlorhydrique au moyen du chlore et de l'hydrogène *gazeux*, avec la chaleur dégagée dans la formation du gaz bromhydrique au moyen du brome *liquide*, et avec la chaleur dégagée dans la formation du gaz iodhydrique au moyen de l'iode *solide*? De même, pour étudier la formation de l'acide sulfhydrique, H^2S^2, comparativement à celle de l'eau, H^2O^2, dont la formule est semblable, on ne peut pas assimiler la chaleur dégagée dans la réaction de l'hydrogène *gazeux* sur l'oxygène *gazeux*, formant de l'*eau liquide*, à celle qui se produit dans la réaction du soufre *solide* sur l'hydrogène *gazeux*, formant de l'acide sulfhydrique *gazeux*. De même encore, la chaleur de la formation de l'eau *liquide* avec l'hydrogène *gazeux* n'est pas comparable à la chaleur de formation de l'oxyde de zinc *solide* avec le zinc *solide*, etc., etc. Cette diversité des conditions dans lesquelles s'effectuent les combinaisons est l'un des plus grands obstacles qui entravent les progrès de la mécanique chimique.

Pour rendre les réactions vraiment comparables, il faudrait déterminer la chaleur dégagée par les seules affinités, ou plus exactement le travail dû aux actions exercées entre les molécules hétérogènes, placées dans des conditions identiques pour toutes. Ce sont ces dernières conditions que je vais essayer de définir.

La quantité de chaleur dégagée dans une réaction varie, nous l'avons vu, en raison des changements d'état et des changements de température. Peut-on concevoir la réaction comme effectuée dans des conditions telles que ces deux causes de variation soient éliminées? Je vais montrer qu'on le peut, en effet, dans un grand nombre de cas, en élevant convenablement la température. Il est possible d'ailleurs qu'on puisse également y parvenir, dans tous les cas, par un abaissement convenable de cette même température.

2. Examinons d'abord les effets produits par une élévation toujours croissante de la température.

Les divers corps, envisagés soit dans le système initial, soit dans le système final, finiront tous par prendre l'état gazeux, s'ils possèdent une stabilité suffisante. L'hydrogène et l'oxygène, par exemple, sont gazeux à la température ordinaire, et l'eau prend l'état gazeux à 100 degrés. A partir de ce moment, la chaleur de combinaison à toute température déterminée T, c'est-à-dire

$$[1] \qquad Q_T = Q_t + U - V$$

devient indépendante des changements d'état, et elle se réduit à l'expression

$$[3] \qquad Q_T = Q_t + (\Sigma c - \Sigma c_1)(T - t),$$

On voit qu'elle dépend encore des chaleurs spécifiques atomiques et de la température.

Les chaleurs spécifiques elles-mêmes sont fonction de cette même température. Par exemple, on calcule, d'après les expériences de M. Regnault, que la chaleur spécifique atomique du gaz acide carbonique est égale (1)

à — 30 degrés à 8,2,
à + 100 degrés à 9,4,
à + 200 degrés à 10,5.

Cependant, si la température continue à s'accroître, on admet en général que chacun des gaz envisagés tendra de plus en plus vers l'état de gaz parfait, c'est-à-dire vers un état où la chaleur spécifique des gaz est indépendante de la pression et de la température. Cet état existe sensiblement, dès la température ordinaire, pour l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, l'oxyde de carbone, le bioxyde d'azote. On peut

(1) Ces chiffres s'obtiennent en multipliant les nombres de M. Regnault par le poids équivalent $C^2O^4 = 44$.

admettre que l'acide carbonique en est extrêmement voisin à 200 degrés.

Voilà donc l'influence de la température sur les chaleurs spécifiques éliminée. Cela ne suffit pas encore à l'objet que nous avons en vue. Mais la relation suivante permet d'y parvenir, sans sortir des limites d'une induction raisonnable.

3. Les chaleurs spécifiques des gaz parvenus à cet état remarquable de gaz sensiblement parfaits présentent une relation bien connue : les gaz simples possèdent sous le même volume gazeux la même chaleur spécifique. La chaleur spécifique atomique de ces gaz, rapportée aux formules H^2, N^2, O^4, toutes équivalentes à 4 volumes, est donc constante et égale en moyenne à 6,85.

Une relation analogue s'étend aux gaz composés, c'est-à-dire que ceux des gaz composés qui sont voisins par leurs propriétés des gaz parfaits, possèdent une chaleur spécifique atomique sensiblement égale à la somme des chaleurs spécifiques de leurs composants. C'est ce que l'on peut vérifier sur le bioxyde d'azote :

$$AzO^2 = Az + O^2.$$

En effet, la chaleur spécifique atomique de

$$Az = \frac{1}{2} \quad 6,83 = 3,41$$

celle de

$$O^2 = \frac{1}{2} \quad 6,95 = 3,48$$

$$\text{Somme} = 6,89$$

Or, la chaleur spécifique de

$$AzO^2 = 6,96.$$

De même, l'acide carbonique à 200 degrés, en le regardant comme formé d'oxyde de carbone et d'oxygène,

$$C^2O^4 = C^2O^2 + O^2.$$

En effet, la chaleur spécifique de

$C^2O^2 = 6,86$

celle de

$O^2 = 3,48$

Somme $= 10,34$

Or, la chaleur spécifique de C^2O^4 à 200 degrés est égale à

10,5.

L'oxyde de carbone lui-même satisfait exactement à cette relation, si l'on admet qu'il est formé par des volumes égaux de vapeur de carbone et d'oxygène, $C^2 + O^2$; ce qui revient à supposer que la chaleur spécifique atomique de C^2, gaz parfait, est représentée par 3,42, c'est-à-dire égale à celle des autres éléments gazeux pris sous un volume équivalent, tels que O^2, H, N, etc.

Aucun autre gaz composé ne peut être assimilé à un gaz parfait; cependant la même relation se vérifie sur la plupart d'entre eux, sinon exactement dans les limites actuelles de nos expériences, du moins d'une manière généralement approchée et qui l'est d'autant plus que le gaz est plus difficilement liquéfiable.

Ainsi, entre 0 et 200 degrés, la chaleur spécifique atomique du protoxyde d'azote, Az^2O^2, est égale à.. 9,94
au lieu de.............................. 10,3
chiffre indiqué par le calcul;
celle de la vapeur d'eau, H^2O^2, est égale à..... 8,65
au lieu de.............................. 10,3
etc.

Si l'on élevait davantage la température de ces divers gaz, leur chaleur spécifique atomique s'accroîtrait certainement et deviendrait de plus en plus voisine de la somme de celles de leurs éléments.

Je ferai observer ici que tous ces rapprochements reposent sur des *relations de poids*, établies entièrement par

expérience (1), et ne dépendent aucunement des hypothèses que l'on peut faire sur les formules théoriques des corps.

Ceci posé, et sans entrer dans une discussion plus prolongée, nous admettrons par induction que dans tout gaz composé, formé d'éléments gazeux, et susceptible d'être porté à une température assez haute, la chaleur spécifique atomique du composé doit devenir indépendante de la température et égale à la somme des chaleurs spécifiques atomiques des gaz composants.

4. A partir de cette température, il est évident, par définition, que dans la formule [3] de la page 313 on aura

$$\Sigma c = \Sigma c_1,$$

c'est-à-dire que dans la formule générale

$$[1] \qquad Q_T = Q_t + U - V$$

on aura

$$U = V \quad \text{et} \quad Q_T = Q_t.$$

En d'autres termes, au-dessus d'une certaine température, les quantités de chaleur absorbées physiquement par un composé, dans un intervalle quelconque de température, demeurent constamment égales aux quantités de chaleur physiquement absorbées par ses composants, dans le même intervalle. Dès lors *la chaleur de combinaison devient indépendante de la température.*

Dans de telles conditions, les combinaisons sont tout à fait comparables au point de vue des quantités de chaleur qu'elles dégagent : c'est alors seulement que la quantité de chaleur dégagée peut être désignée sous le nom de *chaleur atomique de combinaison*. C'est la chaleur de combinaison des corps rapportés à l'état limite de gaz parfaits.

5. Montrons l'application de ces définitions à deux réactions simples, à savoir : la formation de l'acide carbonique,

(1) A l'exception de l'hypothèse relative à la densité gazeuse du carbone.

au moyen de l'oxyde de carbone et de l'oxygène, et la formation de l'eau, au moyen de l'hydrogène et de l'oxygène.

Soit d'abord la formation de l'acide carbonique,

$$C^2O^2 + O^2 = C^2O^4,$$

nous admettrons que la chaleur dégagée par cette réaction à 0 degré soit égale à 68 800 calories, chiffre qui représente la moyenne des déterminations faites par les divers observateurs (1).

Or l'oxyde de carbone et l'oxygène peuvent être considérés comme des gaz parfaits, dès la température ordinaire; mais l'acide carbonique ne peut être envisagé comme tel qu'à une température de 200 degrés, ou à une température supérieure. C'est donc à cette température de 200 degrés qu'il faudra rapporter la réaction, d'après la formule générale

$$[1] \qquad Q_T = Q_t + U - V.$$

Voici la chaleur spécifique atomique des composants de l'acide carbonique, déduite des nombres de M. Regnault :

C^2O^2.....	$0,245 \times 28 = 6,86$
O^2.....	$0,217 \times 16 = 3,48$
	$10,34$

Donc d'une part

$$U = 10,34 \times 200.$$

D'autre part, la chaleur spécifique moyenne de l'acide carbonique, entre 0 et 200 degrés, est égale à 0,217; d'où l'on tire pour la chaleur spécifique d'un équivalent,

$$0,217 \times 44 = 9,55.$$

Donc

$$V = 9,55 \times 200;$$

donc enfin

$$U - V = 0,8 \times 200 = 160.$$

(1) Voir p. 360 du présent Mémoire.

Ce chiffre doit être ajouté à 68800; ce qui portera la chaleur dégagée à 200 degrés, dans la combinaison de l'oxyde de carbone avec l'oxygène, à 68940, c'est-à-dire à 69000 calories en nombres ronds.

Au-dessus de 200 degrés, cette quantité de chaleur restera invariable; car la chaleur spécifique atomique de l'acide carbonique, C^2O^4, à 200 degrés, est égale à 10,5; c'est-à-dire qu'elle se confond avec la somme de celles des composants : 10,3. Elle peut être regardée comme désormais invariable.

Par conséquent, le chiffre 69000 doit être adopté pour représenter la chaleur atomique de formation de l'acide carbonique, au moyen de l'oxyde de carbone et de l'oxygène.

Calculons maintenant la chaleur atomique de formation de l'eau,

$$H^2 + O^2 = H^2O^2.$$

Le dégagement de chaleur qui répond à cette réaction à la température de 0 degré, l'eau demeurant liquide, est égal à 69000 calories (1).

Mais nous avons montré que si la réaction s'effectuait à 200 degrés, c'est-à-dire au moyen d'éléments pris à cette température, et le composé se trouvant également ramené à 200 degrés, sous la pression atmosphérique, la formation de l'eau donnerait lieu à 58760 calories.

Il s'agit encore de calculer la chaleur de combinaison atomique de l'hydrogène avec l'oxygène. Ce calcul suppose l'eau ramenée à l'état de gaz parfait et possédant une chaleur spécifique égale à celle de ses éléments. Nous avons vu déjà que ceux-ci peuvent être supposés posséder actuellement l'état des gaz parfaits, sans erreur appréciable dans ce genre de calcul. Mais il n'en est pas de même de la vapeur d'eau; en effet, la vapeur d'eau entre 120 et

(1) *Voir* p. 360.

220 degrés présente, d'après M. Regnault, une chaleur spécifique moyenne égale à 0,48 : sa chaleur spécifique atomique moyenne, dans cet intervalle, sera donc, pour $H^2O^2 = 18$ grammes, égale à................ 8,65

chiffre inférieur à........................ 10,39

somme des chaleurs spécifiques atomiques des éléments.

Il faut faire ici une hypothèse, afin de compléter le calcul. Nous admettrons, pour simplifier, que la vapeur d'eau possède l'état de gaz parfait et présente la chaleur spécifique théorique, à la même distance de son point d'ébullition à laquelle l'acide carbonique présente cette propriété, c'est-à-dire à 300 degrés environ au-dessus de son poids d'ébullition. La correction que nous voulons faire est d'ailleurs assez faible pour que l'hypothèse actuelle donne des résultats fort peu éloignés de la réalité, quelle qu'elle soit.

On peut donc admettre comme vraisemblable que l'eau est un gaz parfait vers 400 degrés. A cette température sa chaleur spécifique atomique serait égale à 10,3, comme il est facile de le calculer.

Entre 200 et 400 degrés, nous admettrons qu'elle présenterait une valeur égale à la moyenne des deux nombres 8,65 et 10,3 :

$$\tfrac{1}{2}(10,3+8,65) = 9,5.$$

Toute autre hypothèse vraisemblable donnerait des résultats peu différents du précédent, lequel suffit au point de vue qui nous occupe.

Dès lors, la chaleur de la formation de l'eau pourra être calculée à 400 degrés. Pour faire ce calcul, on emploie l'équation ordinaire

$$[1] \qquad Q_T = Q_t + U - V.$$

Q_T étant la chaleur dégagée à 400 degrés;

Q_t . . . . à 200 degrés;

U est ici la chaleur absorbée par les éléments entre 200 et 400 degrés;

V représente la chaleur dégagée par le composé, lorsqu'il se refroidit entre 400 et 200 degrés.

En faisant le calcul pour l'eau à 400 degrés, on trouve :

U (chaleur des éléments) : $10,3 \times 200 = 2060$
V (chaleur du composé) : $9,5 \times 200 = 1900$

Différence... 160 calories.

Ainsi la chaleur dégagée par la formation de l'eau à 400 degrés est supérieure de 160 calories environ à celle qui est dégagée à 200 degrés. On aura donc pour cette quantité de chaleur dégagée à 400 degrés la somme suivante :

$$58760 + 160 = 58920,$$

soit 59000 en nombre rond, et ce nombre demeure invariable aux températures plus élevées.

Nous admettrons que telle est la chaleur atomique dégagée lors de la formation de l'eau.

Une première remarque trouve ici sa place, c'est que la chaleur dégagée lors de la formation de l'acide carbonique à 0 degré diffère à peine de la chaleur atomique de formation. Il en est de même de la chaleur dégagée lors de la formation de l'eau gazeuse à 100 degrés.

Le même résultat s'applique à la plupart des composés gazeux, formés avec des éléments gazeux. Leur chaleur de formation atomique ne diffère guère de leur chaleur de formation actuelle, comme le prouve la discussion de la formule générale.

Une autre remarque concerne la chaleur dégagée dans la combustion de l'hydrogène, comparée à la chaleur de combustion de l'oxyde de carbone. Ces deux quantités de chaleur ont été trouvées sensiblement égales à 0 degré; mais il n'en est ainsi que si l'on compare la formation de l'eau liquide à celle de l'acide carbonique gazeux. Si l'on ramène les deux composés à des états physiques identiques, il en sera tout autrement. En effet, au lieu de con-

sidérer l'eau liquide à o degré, prenons-la à l'état de gaz, à 200 ou à 400 degrés; l'acide carbonique étant envisagé à cette même température. Alors la formation de l'acide carbonique, au moyen de l'oxyde de carbone, dégage 69000 calories, et celle de l'eau, au moyen de l'hydrogène, 59000 seulement. Il y a donc en réalité une différence égale

$$69\,000 - 59\,000 = 10\,000 \text{ calories,}$$

c'est-à-dire à un sixième environ de la chaleur de formation de l'eau, entre les chaleurs atomiques des deux combinaisons.

6. Revenons maintenant à des considérations plus générales. Il résulte des développements qui précèdent que la quantité de chaleur dégagée ou absorbée dans une action chimique peut être envisagée comme formée de deux termes, savoir :

1° La chaleur atomique de combinaison, due à la réaction elle-même, c'est-à-dire au seul jeu des affinités, s'exerçant dans des conditions physiques comparables pour tous les corps mis en expérience. Ces conditions répondent à un état limite de la matière, celui de gaz parfait.

2° La chaleur due aux changements d'état, de chaleur spécifique et aux modifications physiques des corps. Ce sont ces dernières conditions qui font varier les quantités de chaleur dégagées dans une même combinaison, lorsqu'on observe celle-ci dans différentes circonstances.

C'est évidemment à la chaleur atomique de combinaison qu'il faut rapporter les réactions, si l'on veut comparer entre eux les effets dus aux affinités chimiques, s'exerçant sur divers systèmes de corps simples ou composés. Malheureusement, la chaleur atomique de combinaison ne peut pas être déterminée exactement dans la plupart des cas. Elle représente une définition idéale, toutes les fois que les corps qui entrent dans une réaction ne peuvent être réduits à l'état gazeux, sans se décomposer.

On est ainsi ramené à la question suivante : est-il possible de placer tous les corps dans des états strictement comparables, en opérant toujours à des températures compatibles avec leur existence?

7. Pour qu'il en fût ainsi, il faudrait que l'on pût atteindre un état de ce genre par un abaissement de température, au lieu de recourir, comme nous l'avons fait ci-dessus, à une élévation. Examinons donc ce que devient la chaleur de combinaison dans un système de corps, à mesure que la température s'abaisse. Cette chaleur variera continuellement par l'effet de la variation des chaleurs spécifiques de chacun des corps compris dans le système initial et dans le système final; elle variera également par l'effet des changements d'état. Mais on peut admettre que, à une température suffisamment basse, tous les corps prendront l'état solide. A partir de ce moment, les termes relatifs aux changements d'état disparaîtront dans la formule

$$[1] \qquad Q_t = Q_T + V - U;$$

et les termes relatifs aux chaleurs spécifiques subsisteront seuls. On aura donc simplement :

$$[3] \qquad Q_t = Q_T + (\Sigma c_1 - \Sigma c)(T - t).$$

Pour que la chaleur de combinaison devînt alors constante, il faudrait qu'au-dessous d'une certaine température la chaleur spécifique atomique des corps composés solides fût précisément égale à celle des composants, également solides, et que cette relation subsistât à toute température inférieure.

Quoique, pour la plupart des corps, rien n'autorise à admettre une telle hypothèse comme strictement rigoureuse, cependant, dans les limites de nos expériences actuelles, elle peut être regardée comme approchée.

En effet, toutes les fois qu'il s'agit de corps solides, formés de composants solides, et dont la formation répond à

un dégagement de chaleur considérable, il est facile de s'assurer, par le calcul, que cette dernière quantité de chaleur ne varie que fort peu et d'une manière relativement négligeable, par un abaissement de température. Il est donc permis de regarder les réactions chimiques comme à peu près comparables à ce point de vue, toutes les fois que les corps qui interviennent, tant dans le système initial que dans le système final, présentent l'état solide, ou peuvent y être ramenés.

La comparaison deviendrait tout à fait rigoureuse s'il était permis d'admettre, avec plusieurs auteurs, l'existence d'un zéro absolu et de rapporter toutes les réactions à cette origine des températures. C'est là un autre état limite de la matière, non moins important que l'état gazeux parfait, mais dont l'existence réelle est loin d'être réalisée d'une manière aussi approximative, dans nos expériences.

Les chaleurs de combinaison rapportées au zéro absolu seraient-elles les mêmes que les chaleurs atomiques rapportées à l'état gazeux parfait? La discussion de cette question nous conduirait trop loin; elle est d'ailleurs trop éloignée d'une vérification expérimentale, pour être abordée ici.

8. Je viens de définir la chaleur dégagée dans les réactions, en la rapportant à des conditions comparables pour tous les corps et pour toutes les réactions, quelle qu'en soit la nature. Il importe encore de rappeler que des réactions analogues, exécutées sur des corps dont la fonction chimique est la même, peuvent devenir comparables, lorsqu'on opère dans des conditions spéciales, les mêmes pour toutes les réactions.

C'est ce qui arrive, par exemple, dans la formation des sels solubles, par la réaction des acides solubles sur les bases solubles. On sait en effet, par les travaux de MM. Hess, Andrews, Favre et Silbermann, que cette formation donne lieu à des dégagements de chaleur qui diffèrent peu

pour les divers acides et les diverses bases. En général, la formation d'un équivalent d'un sel alcalin en dissolution, au moyen d'un acide et d'une base dissous à l'avance et séparément, dans une quantité d'eau telle, qu'une nouvelle addition de ce menstrue ne développe plus de chaleur sensible, produit des quantités de chaleur comprises entre 13000 et 17000 calories, comme valeurs extrêmes. Ces valeurs deviendraient probablement tout à fait identiques, si l'on pouvait ramener l'état de désagrégation des acides, des bases et des sels dissous, c'est-à-dire de tous les corps mis en expérience, à être absolument comparable. Il en serait tout autrement si l'on comparait l'action des acides concentrés sur les bases solides ou en dissolution concentrée.

Il résulte de là que les acides, les bases et les sels, dissous dans un excès d'eau considérable, éprouvent une sorte de désagrégation moléculaire, qui fait disparaître en grande partie leurs différences physiques, quelque notables que soient ces différences entre les corps envisagés isolément, et avant leur dissolution. Ainsi s'effacent les différences entre le gaz ammoniac, la baryte caustique, et l'hydrate de potasse par exemple; ou bien encore, entre le gaz chlorhydrique, l'acide sulfurique liquide, et l'acide oxalique solide. Tous ces corps, une fois dissous dans une grande quantité d'eau, sont ramenés à des états presque comparables, et qui le deviendraient sans doute complétement à la limite.

Un tel état de désagrégation analogue pour tous les sels dissous pourrait être regardé comme une sorte de limite, caractéristique de la fonction saline. Il répond d'ailleurs à l'existence de la conductibilité électrolytique et à l'aptitude aux doubles décompositions immédiates.

Divers états moléculaires de ce genre, plus spéciaux que l'état gazeux parfait, et caractéristiques pour tel ou tel groupe de corps liés entre eux, comme les sels, par

l'analogie de leur fonction chimique, semblent exister en Chimie organique. Tels sont les éthers, par exemple. Mais l'étude calorifique de leur formation est à peine entrevue.

Quoi qu'il en soit, on peut se demander s'il existe une relation générale, entre les quantités de chaleur dégagées lors de la formation d'un sel dissous, et les chaleurs de combinaisons atomiques correspondantes à la même formation. Dans l'état présent de nos connaissances, les quantités de chaleur dégagées dans cette circonstance paraissent très-différentes de celles qui répondraient aux chaleurs de combinaison atomiques définies plus haut, comme on peut s'en assurer en faisant le calcul pour les sels ammoniacaux. Mais leur sont-elles proportionnelles, dans des conditions vraiment comparables? Ce qu'il est difficile de dire aujourd'hui.

9. Je terminerai en signalant brièvement l'application des chaleurs de combinaison atomiques, telles que je les ai définies ci-dessus, à un problème souvent discuté dans ces dernières années (1).

On sait que l'on appelle *température de combustion* d'un mélange gazeux la température que prendraient les gaz formés dans une réaction, si toute la chaleur dégagée était employée à les échauffer. C'est évidemment une limite théorique.

En général on a calculé cette limite à l'aide des chaleurs spécifiques actuelles des gaz et des vapeurs; tandis que les raisonnements et les inductions développés plus haut me semblent conduire à faire intervenir de préférence les chaleurs spécifiques limites et les chaleurs de combinaison atomiques, puisqu'il s'agit de températures excessivement élevées.

(1) *Voir* entre autres la Leçon faite par M. Debray devant la Société Chimique de Paris en 1861, p. 62, chez Hachette (1862).

Pour éclaircir les idées, supposons d'abord que l'on envisage les gaz composants à une température, t, supérieure à celle à laquelle les composants et le composé sont des gaz parfaits; l'excès de température, T, que prendra le système sera donné par la formule

[7] $$T = \frac{Q}{C},$$

Q étant ici la chaleur de combinaison atomique, et C la chaleur spécifique atomique du gaz composé (1). J'appellerai T *la température de combustion atomique.*

D'après la formule précédente, la température finale du composé sera $T + t$, c'est-à-dire que *la température initiale s'ajoute à la température de combustion atomique;* résultat qui ne peut être démontré rigoureusement que si Q et C sont constants. Il explique l'emploi des gaz échauffés à l'avance dans l'industrie métallurgique.

Supposons maintenant les corps pris à une température initiale inférieure à celle de l'état gazeux parfait, et envisageons une combinaison formée par la réunion de deux gaz voisins de l'état gazeux parfait, tels que l'hydrogène et l'oxygène. Quel que soit l'état du composé résultant, à la température initiale, et pourvu qu'il possède ce même état de gaz parfait, à la température finale à laquelle la combustion élève le composé, on pourra également poser

$$T = \frac{Q}{C},$$

T, Q et C étant définis comme ci-dessus. En effet, les différences dues aux changements d'état et de chaleur spécifique du composé, depuis la température ordinaire jusqu'à ce qu'il ait atteint l'état de gaz parfait, se compensent exactement dans un calcul rigoureux (2).

(1) Cette formule est bien connue; mais elle n'est vraie que si Q et C sont constants, c'est-à-dire dans un cas conforme à nos hypothèses.

(2) Voici le calcul :

Soit t, la température à laquelle le composé possède l'état gazeux parfait,

Les remarques qui précèdent conduisent à rectifier les températures de combustion données jusqu'à présent.

Voici deux exemples numériques :

Oxyde de carbone et oxygène.. $T = \frac{69000}{10,5} = 6600^\circ$

Oxyde de carbone et air............... $T = 3000$

Hydrogène et oxygène........ $T = \frac{59000}{10,3} = 5700$

Hydrogène et air.......................$T = 2600$

L'effet utile produit dans un phénomène qui a lieu à

---

la température de combustion atomique, T, est égale à $\frac{Q_t}{C}$, et la température réelle du composé, formé avec des éléments pris à cette température, sera égale à $\frac{Q_t}{C} + t$.

Supposons maintenant les éléments pris à une température quelconque, τ, inférieure à t; soit Q_τ, la chaleur de combinaison correspondante. Cette quantité de chaleur produit deux effets successifs sur le composé :

1° Elle élève la température du composé, depuis τ jusqu'à t;

2° Elle élève la température du même corps au-dessus de t.

Or on a

$$Q_\tau = Q_t + V - U.$$

V est ici précisément la quantité de chaleur absorbée par le composé pour passer de τ à t. Donc $(Q_t - U)$ représente la quantité de chaleur employée à produire le deuxième effet, c'est-à-dire à élever la température du composé au-dessus de t. Comme le composé possède à t la chaleur spécifique limite C, sa température s'élèvera au-dessus de t d'un nombre de degrés exprimé par $\frac{Q_t - U}{C}$.

Mais U se rapporte ici à des éléments qui peuvent être regardés comme des gaz parfaits, dans l'intervalle compris entre τ et t. Donc $U = \Sigma c\,(t - \tau)$. D'ailleurs $C = \Sigma c$, au-dessus de t. Donc l'excès de température acquis par le composé, au-dessus de t, sera égal cette fois à $\frac{Q_t}{C} - (t - \tau)$. La température réelle du composé sera en définitive $\frac{Q_t}{C} + \tau$, quel que soit τ.

Cette démonstration n'est pas applicable dans le cas où les éléments du composé ne possèdent pas l'état gazeux parfait, à la température initiale.

2000 degrés, tel que la fusion du platine (1), est évidemment proportionnel à l'excès de la température de combustion sur la température à laquelle se produit le phénomène. Cet effet utile, dans l'exemple cité, sera donc presque double avec l'oxyde de carbone, brûlant dans l'air, qu'avec l'hydrogène, brûlant également dans l'air.

Si l'on admet qu'à la température de la combustion les éléments du composé ne peuvent pas être entièrement combinés, en raison des phénomènes de dissociation étudiés par M. Deville, et conformément aux expériences de ce savant sur la flamme de l'oxyde de carbone; il faut alors modifier les calculs précédents.

Supposons que la chaleur de combinaison correspondante à la partie qui se combine demeure égale à la chaleur atomique de combinaison (2), et admettons que cette partie représente une fraction m du poids total; alors on aura

$$T = m\frac{Q}{C}.$$

Observons que m pourrait être calculé par un simple problème de maximum, si l'on connaissait la relation générale qui existe entre cette quantité et la température :

$$m = f(t).$$

Il est essentiel de faire remarquer que les phénomènes de dissociation ne changent pas l'effet utile des combustions, dans une circonstance donnée, toutes les fois qu'ils ne s'exercent qu'à une température supérieure à celle à laquelle l'effet utile est produit.

(1) D'après MM. Deville et Debray, *voir* la Leçon citée plus haut, p. 66. La question de l'effet utile des flammes s'y trouve discutée avec soin.

(2) Cette hypothèse n'est pas évidente *à priori*.

RECHERCHES DE THERMOCHIMIE.

DEUXIÈME MÉMOIRE.

SUR LES QUANTITÉS DE CHALEUR DÉGAGÉES DANS LA FORMATION DES COMPOSÉS ORGANIQUES;

PAR M. BERTHELOT.

Ce Mémoire sera partagé en deux parties.

La première partie comprendra l'énoncé de divers résultats généraux, relatifs :

§ I[er]. A la méthode que j'emploie pour calculer les quantités de chaleur dégagées dans les réactions organiques;

§ II. Aux réactions d'oxydation;

§ III. Aux relations thermochimiques qui existent entre les composés homologues;

§ IV. A l'isomérie.

La seconde partie renfermera les résultats spéciaux, relatifs aux quantités de chaleur dégagées dans les réactions suivantes :

§ I[er]. Union des éléments avec l'oxygène;

§ II. Formation des carbures d'hydrogène, ou composés binaires;

§ III. Formation des alcools, ou composés ternaires oxygénés;

§ IV. Formation des aldéhydes, autres composés ternaires oxygénés;

§ V. Formation des acides, autres composés ternaires oxygénés;

§ VI. Formation des éthers, lesquels résultent de l'union réciproque des composés oxygénés précédents;

§ VII. Formation des amides, c'est-à-dire des corps azotés, en tant que produits soit par les éléments, soit par l'union de l'ammoniaque avec les corps oxygénés.

Nous aurons ainsi groupé toutes les déductions que l'on peut tirer des faits connus, et nous aurons appliqué un même genre de considérations thermochimiques aux principaux groupes de composés organiques.

Les résultats que nous allons développer concernent non-seulement la formation des composés organiques dans les laboratoires, c'est-à-dire leur synthèse artificielle, mais aussi la formation de ces mêmes composés dans la nature, c'est-à-dire leur synthèse naturelle, au sein des végétaux et des animaux.

Ils s'appliquent également à la chaleur produite au moyen des divers combustibles dont dispose l'industrie humaine; à celle qui se développe dans les fermentations et dans une multitude d'autres transformations, soit naturelles, soit artificielles. Enfin, c'est en vertu des mêmes principes que l'on doit expliquer la production de la chaleur animale, question tellement importante, que j'ai cru devoir lui consacrer un Mémoire spécial.

PREMIÈRE PARTIE.

RÉSULTATS GÉNÉRAUX.

§ I. — Méthode de calcul.

En général, dans la Chimie organique, on ne peut pas mesurer directement la quantité de chaleur qui se dégage dans une transformation déterminée. Tantôt les actions sont trop lentes, tantôt elles se produisent avec des complications diverses et par des voies détournées, toutes circonstances qui écartent les mesures directes. Aussi ne possède-t-on jusqu'ici, pour ainsi dire, aucune donnée précise sur les quantités de chaleur dégagées ou absorbées dans la plupart des réactions organiques.

En réfléchissant sur ce problème, je me suis aperçu que la difficulté pouvait être tournée et qu'il était possible de déduire les quantités cherchées des données expérimentales que l'on possède aujourd'hui, en s'appuyant sur un raisonnement convenable.

Ces données expérimentales, que nous devons aux précieuses recherches de Dulong, de M. Andrews et surtout de MM. Favre et Silbermann, ne sont autres que les chaleurs de combustion des composés organiques. Les chaleurs de combustion figurent dans les traités comme des chiffres isolés, relatifs à l'unité de poids des corps mis en expérience, et dont la signification théorique est demeurée obscure jusqu'à présent. Or, je vais montrer qu'elles contiennent implicitement les éléments nécessaires pour permettre de calculer les quantités de chaleur dégagées ou absorbées dans les principales réactions organiques.

Soit, par exemple, un cas particulier très-simple, la formation du gaz des marais, C^2H^4, au moyen des éléments, carbone et hydrogène,

$$C^2 + H^4 = C^2H^4 :$$

Quelle est la quantité de chaleur dégagée par le fait de la formation de ce composé?

Je dis qu'on peut la calculer, pourvu que l'on connaisse la chaleur de combustion du carbone;

Celle de l'hydrogène;

Enfin celle du gaz des marais.

En effet, partons des éléments suivants,

$$C^2 + H^4 + O^8,$$

ces éléments étant pris sous leur forme actuelle, c'est-à-dire dans l'état où nous les connaissons à la température ordinaire, ou pour plus de précision à 0 degré.

Nous pouvons changer ce système en eau et en acide carbonique, en suivant deux marches très-différentes.

Dans une première suite de transformations, nous ré-unissons directement l'oxygène avec le carbone d'une pa[rt], avec l'hydrogène d'autre part, ce qui répond à la réacti[on] suivante :

$$C^2 + H^4 + O^8 = C^2O^4 + 2\,H^2O^2.$$

Nous mesurons la chaleur dégagée dans cette réactio[n en] opérant sur les poids équivalents que cette formule indi[que], c'est-à-dire en multipliant les chaleurs de combustio[n] rapportées à l'unité de poids, par les équivalents corres-pondants. Nous trouvons ainsi pour la réaction, supposée effectuée à 0 degré, 232000 calories (1).

Dans une seconde suite de transformations, nous for-mons d'abord le gaz des marais avec le carbone et l'hydro-gène, sans faire entrer l'oxygène en réaction,

$$(C^2 + H^4) + O^8 = (C^2H^4) + O^8;$$

puis nous combinons le gaz des marais avec l'oxygène,

$$C^2H^4 + O^8 = C^2O^4 + 2\,H^2O^2;$$

Enfin nous mesurons directement la chaleur dégagée dans cette dernière réaction, soit 210000 calories (2). C'est la chaleur de combustion du gaz des marais multipliée par son équivalent.

Il s'agit maintenant de calculer la chaleur dégagée lors de la réunion du carbone avec l'hydrogène pour former le gaz des marais. Or nous sommes partis, dans nos deux séries de réactions, du même système initial,

$$C^2 + H^4 + O^8,$$

pour arriver au même système final

$$C^2O^4 + 2\,H^2O^2,$$

ces deux systèmes étant pris d'ailleurs dans des états iden-

(1) J'admets ici que la combustion de $C^2 = 12$ grammes dégage 94000 calories, et celle de $H^2 = 2$ grammes, 69000 calories. — *Voir* plus loin, p. 359.

(2) *Voir* p. 367.

tiques. D'après le principe de l'équivalence calorifique des transformations chimiques, les quantités totales de chaleur dégagées sont les mêmes dans les deux séries de transformations.

Dans la première série, la quantité de chaleur dégagée est connue par expérience et égale à......... 232000;

Dans la seconde série, la quantité de chaleur dégagée est égale à.......................... $210000 + x$,

x représentant la chaleur dégagée par le fait de la formation du gaz des marais avec les éléments.

On a donc

$$232000 = 210000 + x;$$

d'où

$$x = 22000 \text{ calories.}$$

Telle est la quantité de chaleur dégagée, lorsque l'on passe du carbone (diamant ou graphite) et de l'hydrogène gazeux, pris à la température de 0 degré, au gaz des marais, pris dans son état actuel et à la même température.

Ce chiffre représente la chaleur dégagée par le seul fait de la transformation, de quelque façon qu'elle ait été exécutée.

En général, étant donnés deux corps, ou même deux systèmes de corps différents, qui contiennent les mêmes éléments, tels que carbone, hydrogène, oxygène, azote, dans la même proportion, et qui sont tous envisagés dans un état chimique et physique complétement défini : on pourra calculer la quantité de chaleur dégagée, lorsque l'un des systèmes se transforme dans l'autre, pourvu que l'on connaisse les quantités de chaleurs dégagées, lorsque l'on brûle complétement chacun de ces deux systèmes de corps par l'oxygène. En effet *la différence entre les chaleurs de combustion des deux systèmes équivalents est égale à la quantité de chaleur dégagée (ou absorbée), lorsque l'un des systèmes se transforme dans l'autre.*

Cette quantité de chaleur est précisément proportionnelle au travail exigé par la tranformation inverse.

Elle répond à la transformation envisagée en elle-même, indépendamment des marches diverses qui peuvent être suivies pour l'accomplir, et des réactions secondaires qui peuvent l'accompagner.

Tel est le principe de la méthode que je propose d'employer pour mesurer les quantités de chaleur dégagées dans les réactions de la Chimie organique.

Signalons d'abord quelques résultats généraux obtenus par l'application de cette méthode, avant d'entrer dans le détail de la formation des classes et des groupes spéciaux de composés.

§ II. — Réactions d'oxydation.

1. Dans la formation des termes successifs d'une même série de composés, dérivés les uns des autres par une oxydation graduelle, et qui renferment tous le même nombre d'équivalents de carbone, *la quantité de chaleur dégagée est sensiblement proportionnelle au nombre d'équivalents d'oxygène consommés.*

Soit en effet l'oxydation méthodique de l'alcool ordinaire :

1[er] *degré.* — O^2 consommé produit l'aldéhyde,

$$C^4H^6O^2 + O^2 = C^4H^4O^2 + H^2O^2.$$

La chaleur dégagée peut être évaluée (1) environ à 54000 calories.

2[e] *degré.* — $2O^2$ consommé produit l'acide acétique,

$$C^4H^6O^2 + O^4 = C^4H^4O^4 + H^2O^2.$$

Chaleur dégagée (2)..... 111000. Soit pour O^2.... 55000.

(1) *Voir* p. 400.

(2) Chaleur de combustion de l'alcool, $C^4H^6O^2 = 46$ grammes.. 321000 (*voir* p. 343).
Chaleur de combustion de l'acide acétique, $C^4H^4O^4 = 60$ gr.... 210000 (*voir* p. 344).
Différence..... 111000

On raisonne d'ailleurs sur les deux systèmes équivalents

$$\left.\begin{matrix}[C^4H^6O^2 + O^4] + O^8 \\ [C^4H^4O^4 + H^2O^2] + O^8.\end{matrix}\right\}$$

3e et 4e degré. — Les effets calorifiques qui résultent de la fixation de $3O^2$ et $4O^2$ sur l'alcool (formation de l'acide glycolique, $C^4H^4O^6$, et de l'acide $C^4H^2O^6$), ne peuvent pas être définis aujourd'hui, faute de données.

5e degré. — $5O^2$ consommé produit l'acide oxalique,

$$C^4H^6O^2 + O^{10} = C^4H^2O^8 + 2H^2O^2.$$

Chaleur dégagée (1)... 267000. Soit pour O^2... 53000.

On trouve donc le même nombre pour $5O^2$ que pour O^2 et $2O^2$, ces diverses proportions d'oxygène étant fixées sur un seul et même corps, l'alcool, en produisant des composés qui renferment le même nombre d'équivalents de carbone.

Voici un second exemple de cette relation, dans une autre série. Il s'agit de l'oxydation méthodique du gaz des marais :

1er degré. — O^2 consommé produit l'alcool méthylique (2) :

$$C^2H^4 + O^2 = C^2H^4O^2.$$

Chaleur dégagée......... 40000.

2e degré. — Inconnu.

---

(1) Chaleur de combustion de l'alcool $C^4H^6O^2 = 46$ grammes.. 321000
Celle de l'acide oxalique *solide* $C^4H^2O^8 = 90$ gr. (*voir* p. 403)... 54000
Différence..... 267000

On raisonne ici sur les deux systèmes équivalents :

$$\left.\begin{matrix}[C^4H^2O^8 + 2H^2O^2] + O^2 \\ [C^4H^6O^2 + O^{10}] + O^2.\end{matrix}\right\}$$

(2) Chaleur de combustion du gaz des marais $C^2H^4 = 16$ grammes.. 210000 (*voir* p. 367).
Celle de l'alcool méthylique $C^2H^4O^2 = 32$ grammes........... 170000 (*voir* p. 343).
Différence.......... 40000

On raisonne ici sur les deux systèmes équivalents :

$$\left.\begin{matrix}[C^2H^4 + O^2] + O^6 \\ C^2H^4O^2 + O^6.\end{matrix}\right\}$$

3ᵉ *degré.* — $3O^2$ consommé produit l'acide formique :

$$C^2H^4 + O^6 = C^2H^2O^4 + H^2O^2.$$

Chaleur dégagée (1)................	114000
Soit pour O^2......................	38000

Les chiffres 38 000 et 40 000, relatifs à la série méthylique, sont peu différents entre eux, ce qui confirme la loi.

On doit remarquer qu'ils s'écartent notablement du chiffre 53 000, relatif à la série éthylique.

C'est une chose digne d'attention que la formation de l'eau libre, ou son absence, dans les oxydations, ne paraisse pas exercer d'influence sur la relation précédente. Ainsi, la fixation de O^2 sur l'aldéhyde, pour former l'acide acétique, *sans production d'eau libre,* dégage à peu près la même quantité de chaleur que la fixation de O^2 sur l'alcool, *avec formation* d'aldéhyde et *d'eau libre.* Enfin cette quantité de chaleur est à peu près le cinquième de celle qui se dégage, par suite de la fixation de $5O^2$ sur l'alcool, avec formation simultanée d'acide oxalique et de $2H^2O^2$ libre.

Même remarque pour la transformation du gaz des marais en alcool méthylique, *sans production d'eau libre,* comparée à celle du gaz des marais en acide formique, *avec production d'eau libre.*

La relation de proportionnalité que je viens de signaler entre le poids de l'oxygène combiné avec un principe organique et la quantité de chaleur dégagée par le fait de la combinaison, me paraît intéressante. Une relation analogue a été déjà remarquée par divers auteurs, en Chimie minérale, pour les deux degrés d'oxydation du cuivre et de l'étain;

---

(1) Chaleur de combustion des gaz des marais, $C^2H^4 = 16$ gr. ... 210000
Celle de l'acide formique, $C^2H^2O^4 = 46$ grammes 96000
(*voir* p. 344).

Différence. 114000

On raisonne ici sur les deux systèmes équivalents :

$$\left.\begin{array}{l}(C^2H^4O^4) + O^2 \\ (C^2H^2O^4 + H^2O^2) + O^2.\end{array}\right\}$$

le phosphore ne s'en écarte pas beaucoup. Au contraire, cette relation ne se vérifie pas dans un grand nombre d'autres circonstances observées en Chimie minérale, par exemple, dans l'oxydation successive du carbone, du chlore, de l'azote : divergence qui n'a permis de tirer jusqu'ici aucune conclusion générale de ces rapprochements.

Les faits nouveaux que je viens de citer en Chimie organique donnent à la loi un caractère plus précis, parce qu'ils conduisent à rendre compte de ces anomalies. Ils montrent en effet que la loi n'est applicable que dans une même série, c'est-à-dire pour des états moléculaires comparables entre eux. Si le carbone, le chlore, l'azote font exception, c'est sans doute parce que leurs oxydes successifs ne sont pas plus comparables entre eux que les corps de la série méthylique, par exemple, ne le sont avec les corps de la série éthylique.

2. Établissons maintenant quelques rapprochements entre les quantités de chaleur qui résultent de la fixation d'une même quantité d'oxygène sur les termes successifs d'une famille homologue.

Soit, par exemple, la transformation des divers alcools en acides homologues :

Par la fixation de O^4 :

L'alcool méthylique, $C^2H^4O^2$, se change en acide formique, $C^2H^2O^4$, et dégage........................ 74000

L'alcool ordinaire, $C^4H^6O^2$, se change en acide acétique, $C^4H^4O^4$, et dégage............................ 111000

L'alcool amylique, $C^{12}H^{12}O^2$, se change en acide valérique, $C^{10}H^{10}O^4$, et dégage (1).................. 131000

(1) Chal. de combust. de l'alcool amylique $C^{10}H^{12}O^2$ = 88 gramm.. 788000
Chal. de combust de l'acide valérique $C^{10}H^{10}O^4$ = 102 gramm.. 657000
Différence.......... 131000

On compare ici les deux systèmes équivalents :

$$\left.\begin{array}{l}[C^{10}H^{12}O^2 + O^4] + O^{20},\\ [C^{10}H^{10}O^4 + H^2O^2] + O^{20}.\end{array}\right\}$$

L'alcool éthalique, $C^{32}H^{34}O^{2}$, se change en acide margarique, $C^{32}H^{32}O^{4}$, et dégage (1) 180000

Ainsi, les quantités de chaleur dégagées par un même genre d'oxydation, exercé sur toute une famille de corps homologues, vont en croissant, à mesure que l'équivalent s'élève.

Je reviendrai sur cette loi, en parlant de la chaleur animale.

3. Les diverses relations qui viennent d'être établies pour l'oxydation des composés organiques, soit dans une série de corps renfermant le même nombre d'équivalents de carbone, soit dans une famille homologue, s'appliquent également à la réduction en sens inverse de ces divers composés par l'hydrogène; puisque la chaleur absorbée dans les réductions est précisément égale à la chaleur dégagée dans les oxydations (*voir* p. 295, 1°).

4. Les chiffres ci-dessus sont relatifs aux oxydations envisagées à partir de l'oxygène libre, c'est-à-dire qu'ils sont relatifs à l'action théorique, envisagée dans toute sa simplicité.

Cependant, dans la pratique, ce mode d'oxydation n'est usité que dans des cas exceptionnels; aussi me paraît-il intéressant d'examiner quelles différences l'intervention des agents d'oxydation réellement employés apporte aux résultats.

Soient, par exemple, les oxydations effectuées au moyen de l'acide azotique, de l'acide azoteux, de l'acide hypochloreux, de l'acide sulfurique concentré, de l'oxyde d'argent, de l'oxygène condensé sur la mousse de platine.

D'après les principes établis à la page 295, 5°, la quantité

---

(1) Chal. de combust. de l'alcool éthalique $C^{32}H^{34}O^{2} = 242$ gr.... 2565000
Chaleur de combustion de l'acide margarique (acide palmitique des auteurs) $C^{32}H^{32}O^{4} = 256$ grammes 2385000
Différence 180000

de chaleur dégagée dans une oxydation effectuée par l'un quelconque de ces agents se déduira de celle que produirait l'oxygène libre, en retranchant (ou en ajoutant) la chaleur dégagée (ou absorbée) lors de la formation de l'acide azotique, de l'acide azoteux, de l'acide sulfurique (1), etc., au moyen de l'oxygène libre.

1° Si, par exemple, on oxyde un composé organique par l'acide azotique, de façon à ramener cet acide à l'état de bioxyde d'azote,

$$\mathrm{Az\,O^5, HO + 3\,R = 3\,RO + HO + Az\,O^2},$$

la quantité de chaleur dégagée dans cette circonstance sera inférieure de 20 700 calories, à celle qui serait dégagée par l'oxygène libre, soit pour $O^2 = 16$ grammes, 13800 *de moins*.

2° Au contraire, les oxydations par l'acide azoteux, avec reproduction de bioxyde d'azote

$$\mathrm{Az\,O^3, HO + R = RO + HO + Az\,O^2},$$

dégageront 6600 calories *de plus* que les oxydations effectuées par l'oxygène libre, soit pour $O^2 = 16$ grammes, + 13200.

Ce contraste entre la chaleur dégagée dans les oxydations opérées par l'acide azotique, et dans les oxydations opérées par l'acide azoteux, répond à l'inégale faculté d'oxydation qui se manifeste dans les réactions de ces deux acides. L'acide azoteux oxyde plus facilement les corps, probablement parce qu'il est moins stable, étant formé au moyen du bioxyde d'azote avec absorption de chaleur; tandis que l'acide azotique est formé au moyen de ce même bioxyde d'azote avec dégagement de chaleur.

3° L'oxydation par l'acide hypochloreux étendu, en pré-

(1) Les chiffres qui répondent à ces dernières formations se trouvent principalement exposés dans un Mémoire de M. Favre, *Journal de Pharmacie*, 3e série, t. XXIV, p. 423 (1853).

sence de l'eau,

$$ClO, HO + 2R = 2RO + HCl,$$

dégage, pour $O^2 = 16$ grammes fixés, 13 100 calories *de plus*, que l'oxydation par l'oxygène libre (1).

4° L'oxydation par l'acide chlorique étendu, en présence de l'eau,

$$ClO^5, HO + 6R = 6RO + HCl,$$

dégage, pour $O^2 = 16$ grammes fixés, 23 600 calories *de plus*, que l'oxydation par l'oxygène libre (2).

5° L'oxydation par l'acide sulfurique concentré (3), avec production d'acide sulfureux gazeux,

$$S^2O^6, H^2O^2 + 2R = 2RO + S^2O^4 + H^2O^2,$$

dégage, pour $O^2 = 16$ grammes, 48 700 calories *de moins*, que l'oxydation par l'oxygène libre.

6° L'oxydation par l'azotate d'argent étendu, avec formation d'acide azotique et d'argent métallique, produira

---

(1)	ClO, HO, en devenant		$Cl + O + HO$....	+ 7400
	HO	»	$H + O$..........	− 34500
	$H + Cl$	»	HCl gaz..........	+ 23800
	HCl, en se dissolvant		....	+ 16400
	ClO, HO, en devenant $HCl + O^2$, dégage...			+ 13100
(2)	ClO^5, HO, en devenant		$Cl + O^5 + HO$...	+ 65200
	HO	»	$H + O$..........	− 34500
	$H + Cl$	»	HCl dissous.....	+ 40200
	$ClO^5 HO$, en devenant $HCl + 3O^2$, dégage.			+ 70900

(3) S^2O^4, en se dissolvant........................ ..	+ 7700
S^2O^4 dissous $+ O^2$, en devenant $S^2O^6H^2O^2$ étendu..	+ 55600
Transformation de $S^2O^6H^2O^2$ étendu en acide monohydraté....................................	− 14600
	+ 48700

Donc la transformation inverse, celle de $S^2O^6H^2O^2$ en $O^2 + S^2O^4 + H^2O^2$, absorbé 48 700 calories.

pour O^2 fixé, environ 24000 calories *de moins*, que si l'on opérait avec l'oxygène libre.

7° Une oxydation par l'oxygène condensé à l'avance sur la mousse de platine produira *moins* de chaleur qu'avec l'oxygène libre. Mais la quantité de chaleur dégagée sera la même, si l'oxygène se condense au moment de la réaction et avec formation d'un composé liquide.

5. Les mêmes notions sont applicables aux phénomènes de réduction indirecte. Pour me borner à un exemple, la réduction d'un composé organique par l'acide iodhydrique dissous dégagera 14000 calories *de moins* par équivalent d'hydrogène, que si elle était effectuée par l'hydrogène libre.

Au contraire, la réduction opérée par l'acide iodhydrique gazeux et à la température ordinaire donnera lieu à un excès de chaleur égal à 4400.

En opérant à 200 degrés et avec l'acide iodhydrique gazeux, la réduction produira sensiblement les mêmes quantités de chaleur qu'avec l'hydrogène libre.

J'ai cru devoir m'étendre sur ces notions, en raison de l'importance de leurs applications aux réactions organiques, lesquelles s'exécutent en général d'une manière indirecte et par agents intermédiaires.

§ III. — Relations thermochimiques entre les composés homologues.

Dans leur grand travail sur les chaleurs de combustion des composés organiques, MM. Favre et Silbermann ont indiqué la relation suivante entre les carbures $C^{2n}H^{2n}$: « Chaque fois que les éléments du carbure C^2H^2 entrent une fois de plus dans la constitution d'un nouveau carbure isomère, la chaleur de combustion diminue de $37^{cal},48$. » Pour les alcools, les acides, les éthers homologues, ils se sont bornés à tracer des courbes empiriques, sans donner aucune loi proprement dite.

La formule précédente et les courbes des auteurs se rapportent à l'unité de poids, c'est-à-dire au gramme,

pour tous les corps. Cette circonstance les a empêchés d'apercevoir une relation plus générale, applicable à tous les corps homologues, laquelle se manifeste dès que l'on rapporte les chaleurs de combustion aux poids équivalents. Exposons d'abord les faits, puis nous en tirerons les conséquences.

Soient les carbures d'hydrogène. Pour un carbure $C^{2n}H^{2n}$, la chaleur de combustion rapportée à l'équivalent, c'est-à-dire au poids $14\,n$, sera, d'après la formule des auteurs,

$$[K - 37,5n]\,14n,$$

c'est-à-dire, en substituant à K sa valeur numérique,

$$[11678 - 37,5n]\,14n.$$

Cette formule est du second degré et assez compliquée. Je propose de lui substituer la formule plus simple, applicable au même carbure $C^{2n}H^{2n}$,

[8] $$20000 + 157000\,n.$$

En d'autres termes, quand on passe d'un carbure, et plus généralement d'un composé quelconque, à son homologue supérieur, la chaleur de combustion du poids équivalent augmente en moyenne de 157000 calories.

L'expérience donne en effet les nombres suivants :

		Différences.
C^4H^4...........	334000 (1)	470000 : 3 = 156700
$C^{10}H^{10}$..........	804000 (2)	
$C^{32}H^{32}$..........	2490000 (3)	1686000 : 11 = 153300

(1) Pour 1 gramme, on a trouvé les nombres suivants :

Dulong..............	12030
Favre et Silbermann....	11858
Andrews.............	11942
Moyenne.............	11943

Soit, pour 1 équivalent = 28 grammes, 334404.

(2) Pour 1 gramme, Favre et Silbermann, 11491.

(3) Pour 1 gramme, Favre et Silbermann, 11118.

Le même nombre 157000 (1) peut être regardé comme représentant la différence moyenne entre les chaleurs de combustion des autres corps homologues.

Soient en effet les alcools $C^{2n}H^{2n+2}O^2$:

	Chaleur de combustion pour 1 équiv.	Différences.
Alc. méthylique, $C^2H^4O^2$.	170000 (2)	 151000
Alc. ordinaire, $C^4H^6O^2$..	321000 (3)	
Alc. amylique, $C^{10}H^{12}O^2$.	788000 (4)	467000 : 3 = 155600
Alc. éthalique, $C^{32}H^{34}O^2$.	2565000 (5)	1777000 : 11 = 161500

La différence moyenne ne s'écarte pas beaucoup du chiffre 157000.

Pour les acides $C^{2n}H^{2n}O^4$, il y a un écart considérable dans les premiers termes de la série; puis la différence moyenne des termes consécutifs tend à devenir constante et égale au chiffre 157000 (6) :

---

(1) Dans le calcul de ce nombre, au moyen des carbures d'hydrogène, je n'ai pas fait entrer en compte les polymères de l'amylène : $C^{20}H^{20}$ et $C^{40}H^{40}$, parce qu'ils n'appartiennent pas à la série normale. Du reste leurs chaleurs de combustion satisfont suffisamment à la loi :

	Trouvé.	Calculé.
$C^{20}H^{20}$.....	1582000	1592000
$C^{40}H^{40}$.....	3060000	3116000

(2) 1 gramme produit 5307 (Favre et Silbermann).

(3) 1 gramme d'alcool produit, d'après :

Dulong.................	6909
Favre et Silbermann.....	7184
Andrews	6850
Moyenne..............	6981

Soit, pour 46 grammes = 1 équiv., 321126.

(4) 1 gramme produit 8959 (Favre et Silbermann).

(5) 1 gramme produit 10600 (Favre et Silbermann).

(6) Tous les chiffres relatifs aux acides sont calculés en multipliant par les équivalents les nombres trouvés pour 1 gramme par MM. Favre et Silbermann (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIV, p. 438 (1852).

	Chaleur de combustion de 1 équiv.	Différences.
Acide formique, $C^2H^2O^4$...	96000	} 114000
Acide acétique, $C^4H^4O^4$....	210000	
Acide butyrique, $C^8H^8O^4$...	497000	287000 : 2 = 143500
Acide valérique, $C^{10}H^{10}O^4$..	657000	 160000
Ac. margarique, $C^{32}H^{32}O^4$ (1)	2385000	1728000 : 11 = 157000

La différence moyenne 157000 ne devra donc être employée ici pour calculer les termes intermédiaires, qu'à partir de l'acide valérianique.

Voici enfin divers nombres relatifs aux éthers homologues (2) :

Éthers acétiques.

	Chaleur de combustion de 1 équiv.	Différences.
Méthylacétiq., $C^2H^2(C^4H^4O^4)$.	395000	} 159000
Ethylacétique, $C^4H^4(C^4H^4O^4)$.	554000	
Amylacétique, $C^{10}H^{10}(C^4H^4O^4)$.	1036000	4820000 : 3 = 160700

Éthers valériques.

Méthylvalériq., $C^2H^2(C^{10}H^{10}O^4)$.	856000	} 162000
Ethylvalériq., $C^4H^4(C^{10}H^{10}O^4)$.	1018000	
Amylvalériq., $C^{10}H^{10}(C^{10}H^{10}O^4)$.	1469000	451000 : 3 = 150300

Éthers margariques.

Ethalmargar. $C^{32}H^{32}(C^{32}H^{32}O^4)$.	4964000 (3)	349500 : 22 = 158000
Etc.		

(1) Je désigne sous ce nom l'acide que MM. Favre et Silbermann ont appelé *éthalique*, et que la plupart des auteurs appellent *palmitique*.

MM. Favre et Silbermann donnent encore l'acide stéarique. Leur nombre conduit à un chiffre qui s'écarte sensiblement de la loi générale. Ont-ils opéré sur l'acide stéarique parfaitement pur? On sait qu'à l'époque de leur travail il existait quelque confusion à cet égard : le vrai moyen pour obtenir ce corps pur, c'est-à-dire les cristallisations répétées du bistéarate de potasse, était à cette époque généralement négligé.

(2) Ces nombres sont calculés à l'aide des données de MM. Favre et Silbermann.

(3) Je regarde la chaleur de combustion de cet éther comme la même que celle du blanc de baleine, dont il forme la masse principale.

On voit que le nombre 157000, déduit de l'étude des carbures, peut être adopté comme représentant, sans erreur notable, la différence moyenne entre les chaleurs de combustion des corps homologues, tels que les alcools, les éthers et les acides gras à équivalent élevé. Dans la plupart des cas les écarts entre ce chiffre et les nombres trouvés ne dépassent pas la limite d'erreur des expériences.

Dans l'étude de ces divers groupes de composés, le nombre 157 000 pourra donc servir à calculer approximativement la chaleur de combustion d'un corps, toutes les fois que l'on connaîtra celle d'un corps homologue qui ne s'en écartera pas de plus d'un ou deux rangs, c'est-à-dire de C^2H^2 ou de $2C^2H^2$.

Le nombre 157000, ainsi trouvé empiriquement, offre une signification théorique très-nettement définie. En effet, les éléments, $C^2 + H^2$, développent en brûlant 163 000 calories, chiffre très-voisin de 157000. Il résulte de là que les éléments, $C^2 + H^2$, en s'ajoutant à un corps pour former son homologue, ne dégagent, dans la plupart des cas, qu'une quantité de chaleur peu considérable et égale en moyenne à 6000 calories, c'est-à-dire le trentième environ de la chaleur de combustion des éléments eux-mêmes.

Ce n'est pas là d'ailleurs un chiffre tout à fait constant; l'écart étant notablement plus grand pour les premiers termes, où le carbone est peu condensé, que pour les derniers termes où le carbone est très-condensé. La divergence est surtout marquée pour les premiers termes de la série des acides, comme on a pu le voir. Au contraire, dans toutes les séries, la différence moyenne entre les termes très-condensés se rapproche de 163 000, et par conséquent la chaleur de formation des homologues tend à se réduire de plus en plus.

Plus cette dernière quantité de chaleur sera constante dans une même famille de corps homologues, plus l'état

moléculaire des termes successifs pourra être regardé comme comparable, et plus la variation graduelle de leurs propriétés physiques et chimiques deviendra régulière. On trouve donc là un nouveau caractère, pour apprécier le degré de ressemblance des états moléculaires dans les termes successifs d'une même série.

§ IV. — Isomérie.

L'étude des corps isomères emprunte une vive lumière à la détermination des quantités de chaleur dégagées dans leur formation.

En général, la transformation d'un corps dans un corps isomère donne lieu à un phénomène calorifique, c'est-à-dire à un dégagement ou à une absorption de chaleur. C'est ce que l'on observe, par exemple, lorsque le soufre prismatique se change en soufre octaédrique (Mitscherlich); le soufre mou en soufre octaédrique (Regnault); le soufre insoluble en soufre octaédrique, d'après mes propres expériences. De même le carbone, sous forme de charbon, dégagerait de la chaleur en se changeant en carbone cubique, puisque la chaleur de combustion du diamant est un peu moindre que celle du charbon purifié.

Je vais bientôt montrer qu'il en est de même des carbures d'hydrogène, comparés aux carbures isomériques; des éthers composés, comparés aux acides isomères; enfin des éthers mixtes, comparés aux alcools isomériques. Cette relation est donc très-générale. Elle s'applique à l'isomérie physique, aussi bien qu'à l'isomérie chimique, et parmi les cas divers que présente celle-ci la même relation se vérifie également pour les corps polymères, kénomères, métamères, et pour les isomères proprement dits.

Il était d'ailleurs facile d'annoncer *à priori* l'existence de cette relation. En effet, pour opérer la transformation d'un corps dans son isomère, il faut exécuter une certaine suite

de travaux : chacun de ces travaux répond à un dégagement, ou à une absorption de chaleur. Pour que la quantité de chaleur définitivement produite par le fait de cette suite de travaux se trouvât nulle, il faudrait que la somme des travaux positifs fût exactement égale à la somme des travaux de signe contraire : compensation précise qui ne saurait exister que dans des cas exceptionnels.

Le seul exemple d'une transformation isomérique qui ne doive répondre à aucun phénomène calorifique est la transformation d'un corps lévogyre, tel que l'acide tartrique gauche, dans le corps symétrique dextrogyre, tel que l'acide tartrique droit. Il est évident que dans cette circonstance la somme des travaux positifs sera précisément égale à la somme des travaux négatifs, tous ces travaux devant se retrouver opposés deux à deux par une raison de symétrie.

Mais, dans les autres cas d'isomérie, il n'existe aucune relation du même ordre entre la suite des travaux positifs et la suite des travaux négatifs, accomplis dans la transformation : les deux sommes ne peuvent donc donner une résultante nulle que par accident.

Il s'agit de savoir si l'on peut prévoir à l'avance le signe de cette résultante, c'est-à-dire s'il y aura dégagement ou absorption de chaleur dans une transformation isomérique donnée. Pour répondre à cette question, je vais passer en revue un certain nombre de cas, appartenant aux diverses classes d'isomérie, et j'en déduirai quelques règles générales, applicables à un grand nombre de faits, et qui rattachent les dégagements de chaleur à la stabilité relative, c'est-à-dire à la constitution même des corps.

Voici les données expérimentales que j'ai pu réunir relativement à l'isomérie proprement dite, à la polymérie, à la kénomérie, enfin à la métamérie.

I. — *Isomérie proprement dite.*

J'ai déjà cité les faits relatifs au soufre et au carbone (1) : ils tendent à établir qu'il y a dégagement de chaleur, toutes les fois que l'on passe d'un état moins stable à un état plus stable.

La même conclusion ressort de l'étude des carbures d'hydrogène. En effet on a déterminé les chaleurs de combustion des trois carbures isomères suivants :

$C^{20}H^{16}$ (2)....	Essence de citron.......	1490000
	» de térébenthine..	1475000
	Térébène..............	1450000

Or, l'essence de citron et l'essence de térébenthine sont des carbures doués du pouvoir rotatoire ; tandis que le térébène en est privé. On sait en outre que les deux premiers carbures peuvent être changés en térébène, par l'action de l'acide sulfurique et de divers autres corps. La perte de pouvoir rotatoire qui a lieu dans cette circonstance répond à un dégagement de 25000 calories, pour l'essence de térébenthine ; de 45000, pour l'essence de citron.

Il semble donc que la perte de cette propriété optique soit accompagnée d'un dégagement de chaleur. Il s'effectue là sans doute un travail moléculaire intérieur, qui change les positions respectives des molécules les unes par rapport aux autres et fait disparaître l'arrangement dissymétrique du système : d'où résulte la destruction du pouvoir rotatoire.

Ce résultat concorde avec l'expérience directe ; car un no-

(1) Je rappelle ici ces faits, bien qu'ils appartiennent plutôt à la kénomérie qu'à l'isomérie proprement dite. *Voir* le Mémoire cité, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. V, p. 268 (1865). J'y reviens plus loin.

(2) 1 gramme dégage :

Essence de citron (Fabre et Silbermann)......	10959
Térébène (Favre et Silbermann)..............	10662
Essence de térébenthine (Dulong)............	10836
» » (Favre et Silbermann).	10852

Il faut multiplier ces nombres par 136 = 1 équivalent.

table dégagement de chaleur se manifeste, lorsqu'on traite le térébenthène par l'acide sulfurique. A la vérité, le dégagement observé dans cette circonstance ne peut pas être regardé comme décisif, parce que le phénomène est complexe, la formation du térébène étant accompagnée par celle de divers corps polymériques : or cette dernière répond également à un dégagement de chaleur, comme nous le verrons dans un moment. Mais la conclusion tirée des chaleurs de combustion citées plus haut n'est pas sujette à cette objection.

Ainsi la perte du pouvoir rotatoire répond, dans cette circonstance, à un dégagement de chaleur. Or, les corps privés du pouvoir rotatoire sont généralement plus stables que les corps isomères qui en sont doués, toutes choses égales d'ailleurs. Le térébène, par exemple, possède le même équivalent, le même point d'ébullition, la même densité de vapeur, la même densité liquide, la même chaleur spécifique que le térébenthène. Cependant il résiste mieux à l'action décomposante de la chaleur et des acides; il est plus stable à l'égard de tous les réactifs connus.

II. — *Polymérie.*

La polymérie donne lieu à des observations intéressantes, et qui se rattachent à un point de vue plus général que le précédent; car la polymérie représente une combinaison chimique proprement dite.

Soit d'abord les polymères de l'amylène :

$$C^{10}H^{10} - C^{20}H^{20} - C^{40}H^{40}.$$

La combustion de l'amylène dégage.	804000	calories.
celle du diamylène..................	1582000	»
celle du tétramylène...............	3060000	»
Or, 2 molécules d'amylène produisent.	1608000	»
et 4 molécules......................	3216000	»
Il en résulte que, dans la formation du diamylène, il y a un dégagement de chaleur égal à........................	26000	»
et dans celle du tétramylène........	156000	»

Ces résultats s'appliquent également à la transformation de l'essence de térébenthine, $C^{20}H^{16}$, en ditérébène, $C^{40}H^{32}$. En effet, j'ai constaté que ce dernier changement peut être opéré, sans complication étrangère notable, en traitant l'essence de térébenthine par un centième, et même par un demi-centième de son poids de fluorure de bore. Il est alors accompagné d'un dégagement de chaleur très-considérable et capable de faire entrer toute la masse en ébullition.

Un tel résultat est d'ailleurs parfaitement conforme aux analogies; car la formation d'un corps polymère n'est autre chose que la combinaison de plusieurs molécules du corps primitif les unes avec les autres. Une telle combinaison dégage de la chaleur, au même titre que la plupart des combinaisons chimiques.

J'ajouterai que ce dégagement de chaleur est corrélatif avec l'accroissement du point d'ébullition et de la densité dans les polymères. En effet, le ditérébène bout à 320 degrés, au lieu de 160 degrés; et sa densité est égale à 0,92, au lieu de 0,86.

Cependant, chose singulière, tandis que l'équivalent et la densité de vapeur doublent, la chaleur spécifique du corps polymère reste à peu près la même que celle du corps générateur, à la même température. Elle ne varie point en raison inverse de l'équivalent, comme on aurait pu s'y attendre. C'est ainsi que pour le diamylène et le triamylène, elle est égale à 0,49 environ.

Voici un fait encore plus décisif. L'essence de térébenthine, $C^{20}H^{16}$, et le pétrolène, $C^{40}H^{32}$, étudiés par M. Regnault (1), et dont la densité et le point d'ébullition sont fort différents, ont cependant, entre 0 à 100 degrés, sensiblement les mêmes chaleurs spécifiques, à la même tempé-

---

(1) *Voir* le second volume de la *Relation des expériences, etc.*, par M. V. Regnault, p. 274 et 282 (1862).

rature, comme il résulte du tableau suivant :

	Chaleurs spécifiques de l'essence de térébenthine.	Chaleurs spécifiques du pétrolène.
à 0°........	0,411	0,417
à 50°.. ...	0,462	0,462
à 100°......	0,495	0,507

Ces résultats ont une signification d'une haute importance. En effet, on a souvent fait intervenir les chaleurs spécifiques pour déterminer les équivalents des corps; or ici, les équivalents sont multiples les uns des autres, il en est de même des densités de vapeur, et cependant les chaleurs spécifiques sont les mêmes. On ne peut donc pas baser la détermination absolue des poids atomiques sur celle des chaleurs spécifiques.

Sans insister davantage sur ces notions générales, tâchons de pénétrer plus avant dans l'étude thermochimique de la polymérie, afin d'expliquer la tendance que présentent certains corps à éprouver des transformations polymériques, tantôt spontanément, tantôt sous des influences très-légères.

En général, tout composé incomplet, c'est-à-dire capable de s'unir avec l'hydrogène, le chlore, l'eau, les hydracides (1), par voie d'addition, peut également s'unir avec une molécule identique à lui-même. Telle est la condition générale de la formation des polymères.

Mais cette aptitude est surtout prononcée dans les premiers termes des familles homologues. On sait que le cyanogène, l'acide cyanhydrique, l'acide cyanique se transforment avec une extrême facilité en des corps polymères. Il en est de même de l'acétylène, sinon spontanément, du moins sous des influences fort multipliées.

Le premier terme de la famille des carbures $C^{2n}H^{2n}$, le

(1) Voir *Leçons sur les Méthodes générales de Synthèse*, p. 264, 492.

méthylène, C^2H^2, n'a même pu être préparé jusqu'à présent : dans les conditions où il devrait prendre naissance, on obtient presque toujours à sa place les carbures polymères, C^4H^4, C^6H^6, C^8H^8, etc. C'est ce qui arrive notamment lorsque le gaz des marais perd de l'hydrogène, sous l'influence de l'état naissant :

$$C^2H^4 - H^2 = C^2H^2,$$

dans la distillation sèche des formiates, des acétates, etc.

Or, cette aptitude singulière à se changer en polymères, que manifestent les premiers termes des familles homologues, me paraît corrélative avec leurs propriétés thermochimiques. En effet, je montrerai plus loin que ces premiers termes sont pour la plupart formés avec absorption de chaleur, au moyen des éléments ou des composés binaires les plus simples. Tel est le cas de l'acide formique, de l'alcool méthylique, composés complets sur lesquels je n'insiste pas ici, parce qu'ils sont incapables de polymérie. C'est également le cas des composés incomplets, tels que le cyanogène, l'acide cyanhydrique, et probablement l'acétylène. La même propriété appartiendrait sans doute au méthylène (*voir* p. 383), si ce carbure pouvait être obtenu.

De tels composés formés avec absorption de chaleur constituent des édifices peu stables; ils présentent une certaine tension moléculaire qui les fait passer aisément à de nouveaux états d'équilibre. Parmi ces nouveaux états, les plus simples semblent être ceux qui résultent de la réunion de plusieurs équivalents du corps en un seul composé, c'est-à-dire de la formation d'un polymère, toutes les fois que cette formation est possible. Elle a lieu en général avec un dégagement de chaleur, résultant de la saturation réciproque des molécules qui se combinent entre elles et de l'accroissement de stabilité relative du composé résultant.

III. — *Kénomérie.*

Je rappellerai que ce mot désigne deux corps isomères

formés par l'élimination d'éléments différents, au moyen de deux générateurs distincts (1).

La transformation réciproque des corps qui présentent ce genre d'isomérie donne lieu à des phénomènes calorifiques.

Soit par exemple le soufre : j'explique par la kénomérie les états multiples du soufre dégagé de ses combinaisons. Or, les soufres insolubles dégagent de la chaleur, en se changeant en soufre octaédrique, c'est-à-dire en revenant à un état plus stable, dans lequel la trace de l'état moléculaire des combinaisons génératrices des soufres insolubles semble s'effacer : en même temps l'état du corps simple paraît se rapprocher de celui qui répondrait aux polysulfures.

Il y a plus : l'expérience prouve que le soufre insoluble extrait des hyposulfites dégage moins de chaleur, en devenant soufre octaédrique, que le soufre insoluble extrait du chlorure de soufre. Or, le soufre des hyposulfites joue évidemment un rôle plus analogue à celui de l'oxygène et à celui du soufre des polysulfures, que le soufre du chlorure de soufre. Les quantités de chaleur dégagées dans ces métamorphoses isomériques sont donc corrélatives, jusqu'à un certain point, de l'état originaire des composés qui ont fourni le soufre, c'est-à-dire de la notion de kénomérie.

Je trouve précisément une relation analogue dans l'étude des carbures d'hydrogène. En effet, l'essence de citron et l'essence de térébenthine, carbures isomères, n'ont pas la même chaleur de combustion. D'après les nombres donnés plus haut, la transformation de l'essence de citron en essence de térébenthine dégagerait de la chaleur : 15000 calories environ. Bien que cette différence entre des chaleurs de combustion qui atteignent presque 1500000 calories soit trop faible pour être regardée comme certaine, je pense

(1) Voir *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. V, p. 266 (1865).

qu'elle est réelle et qu'elle peut s'expliquer par leurs propriétés chimiques, c'est-à-dire rattachée à la kénomérie.

Développons cette interprétation, qui est assez délicate.

On sait que les deux essences, en s'unissant directement avec le gaz chlorhydrique, produisent deux composés différents, l'essence de citron formant un dichlorhydrate

$$C^{20}H^{16}2HCl;$$

et l'essence de térébenthine, un monochlorhydrate

$$C^{20}H^{16}HCl.$$

A la vérité, l'état moléculaire du citrène, aussi bien que celui du térébenthène, est modifié dans l'acte de la combinaison. En réalité le dichlorhydrate correspond à un nouveau carbure isomère, le *terpilène*, et le monochlorhydrate solide, à un autre carbure isomère, le *camphène*. Toutefois, la formation immédiate des deux chlorhydrates respectifs, au moyen du citrène et du térébenthène, semble indiquer que l'état moléculaire du citrène est très-voisin de celui du terpilène, et que l'état moléculaire du térébenthène est très-voisin de celui du camphène.

Or, j'ai cherché à établir que la relation entre le camphène et le terpilène répond à la notion de kénomérie : le premier pouvant être regardé comme représentant l'état moléculaire du monochlorhydrate, et le second, celui du dichlorhydrate (1). Ceci étant admis, le vide moléculaire qui existerait dans le terpilène serait plus considérable que celui du camphène; puisque le premier vide résulte de l'élimination de 2 molécules chlorhydriques, le second répondant à l'élimination d'une seule. Le camphène représente une molécule plus contractée en quelque sorte que le terpilène, c'est-à-dire que la transformation du terpilène en camphène doit se traduire par un dégagement de chaleur. C'est précisément la relation que l'expérience paraît

(1) Voir *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. V, p. 267 (1865).

indiquer entre le citrène, correspondant au terpilène, et le térébenthène, correspondant au camphène.

Il me semble que ces notions sont susceptibles d'être généralisées et appliquées à l'étude de tout corps incomplet, susceptible de plusieurs états isomériques de même condensation, mais correspondant à des capacités de saturation différentes. Ces capacités doivent répondre, toutes choses égales d'ailleurs, à des dégagements de chaleur d'autant plus grands que la capacité de saturation est diminuée davantage.

La même remarque s'applique aux corps incomplets qui, sans être susceptibles de plusieurs états isomériques, offrent cependant une capacité de saturation moindre que celle qui résulterait de leur mode théorique de formation. Une semblable anomalie doit être liée à un dégagement de chaleur plus considérable, toutes choses égales d'ailleurs, que dans les cas où la capacité de saturation n'éprouve aucun changement.

IV. — *Métamérie.*

L'étude des corps métamères donne lieu à de nombreuses applications thermochimiques.

Nous pouvons d'abord comparer entre eux les éthers métamères, corps dont la constitution est semblable; nous trouverons ainsi des différences réelles, quoique relativement légères, entre leurs chaleurs de combustion : on a vu que ces différences répondent aux quantités de chaleur qui seraient dégagées dans la transformation réciproque de ces corps. Mais de telles différences doivent être discutées, plutôt en remontant aux acides et aux alcools générateurs, qu'en s'attachant aux corps métamères eux-mêmes. Nous ne nous y arrêterons pas davantage.

Au contraire, la comparaison des corps métamères dont la fonction est différente donne lieu à des considérations du plus haut intérêt. Rappelons les faits.

L'acide formique, $C^2H^2O^4$, combiné avec les alcools, peut fournir deux ordres de composés isomériques, très-différents par leur constitution, suivant le procédé employé dans la combinaison.

Tels sont :

L'éther méthylformique.... $C^2H^2(C^2H^2O^4)$,
Et l'acide acétique......... $C^4H^4O^4$,

corps isomères qui peuvent être formés, le premier par l'union directe de l'acide formique et de l'alcool méthylique

$$C^2H^2O^4 + C^2H^4O^2 - H^2O^2 = C^4H^4O^4;$$

le second par l'union indirecte des mêmes composants, en prenant comme intermédiaire l'éther méthylcyanhydrique.

Or, la chaleur de combustion du premier corps (éther méthylformique) est égale à................ 252000

Celle du second (acide acétique), à.......... 210000

D'où il résulte que la transformation de l'éther formique dans l'acide isomérique, si elle avait lieu directement, serait accompagnée d'un dégagement de chaleur considérable et égal à 42 000 calories.

On peut traduire ce résultat sous une autre forme, en faisant observer que la combinaison de l'acide formique avec l'alcool est accompagnée par un dégagement de chaleur bien plus grand dans le second cas (formation de l'acide acétique), que dans le premier cas (formation de l'éther méthylformique).

A ce dégagement de chaleur plus grand répondent en outre une densité plus considérable et un point d'ébullition plus élevé. Car la densité de l'éther méthylformique à 15 degrés est égale à........................ 0,977

Et celle de l'acide acétique, à................ 1,063;

De même l'éther bout à...................... 33°

Et l'acide isomère, à........................ 117°.

Cette double différence n'est cependant accompagnée, dans la circonstance actuelle, par aucun changement d'équivalent ou de densité de vapeur.

Or le dégagement de chaleur plus considérable et les changements de propriétés physiques qui l'accompagnent répondent à une combinaison plus intime des corps composants. On le prouve, en remarquant que l'acide formique et l'alcool méthylique peuvent être régénérés aisément au moyen de l'éther méthylformique; tandis que l'acide acétique ne se scinde de nouveau en ces deux composants par aucun procédé connu. L'acide acétique est un principe *unitaire*, tandis que l'éther méthylformique est un principe *secondaire* (1).

Nous voyons donc ici des notions très-nettes sur le caractère plus ou moins intime des combinaisons se rattacher aux dégagements de chaleur plus ou moins considérables, qui ont eu lieu au moment de l'accomplissement desdites combinaisons.

Ces relations sont d'ailleurs générales. Elles s'appliquent aux éthers formiques de tous les alcools, comparés aux acides isomères. Elles s'appliquent même à tous les acides

$$C^{2n}H^{2n}O^4$$

comparés avec tous les éthers isomériques, quels que soient les acides et les alcools générateurs de ces éthers.

Par exemple :

acide butyrique $C^8H^8O^4$ dégage en brûlant.	497000 cal.	dif..	56
éther acétique $C^4H^4(C^4H^4O^4)$..........	553000 »		
acide caproïque $C^{12}H^{12}O^4$..............	812000 »	dif..	44
éther méthylvalérique $C^2H^2(C^{10}H^{10}O^4)$...	856000 »		

Plus la combinaison est intime, c'est-à-dire plus elle est

(1) *Voir*, pour cette distinction entre les corps unitaires et secondaires, mes *Leçons sur les Méthodes générales de Synthèse*, p. 211 et Leçons XV et XVI.

difficile à dédoubler, plus la chaleur dégagée dans sa formation est considérable; en même temps, plus la densité du composé résultant est grande, plus son point d'ébullition est élevé. Ce sont là des relations qui doivent être regardées comme applicables, non-seulement aux corps cités plus haut, mais en général à tous les corps isomères formés des mêmes générateurs.

En effet nous les retrouvons également dans l'étude comparée des éthers mixtes et des alcools isomériques. L'alcool butylique, $C^8H^{10}O^2$, par exemple, possède une densité égale, à 18 degrés, à 0,803;
il bout à .... 109 degrés;
sa chaleur de combustion peut être estimée
environ à *632000;
tandis que l'éther ordinaire $C^4H^4(C^4H^6O^2)$,
éther mixte métamère, possède une densité de.......................... 0,715;
il bout à.......................... 36 degrés;
enfin il dégage en brûlant............... 683000.

Il y aurait donc 51000 calories dégagées, dans la transformation du second corps dans le premier.

On voit par ces exemples comment les quantités de chaleur, développées dans la transformation réciproque des corps isomères, se rattachent aux notions les plus générales de la mécanique chimique. En effet, on a observé un dégagement de chaleur dans l'étude des corps isomères :

1° Lorsque plusieurs molécules identiques se réunissent pour former une molécule plus compliquée (polymérie);

2° Lorsqu'un composé incomplet se change en un autre composé moins incomplet, c'est-à-dire dans lequel la capacité de saturation diminue (kénomérie);

3° Lorsqu'un composé secondaire se transforme en un composé unitaire (métamérie);

4° Enfin, lorsqu'un composé donné se change en un corps isomère, dans lequel l'état de combinaison est plus intime et la stabilité relative plus grande (métamérie et isomérie proprement dite).

Dans presque tous les cas, ces dégagements de chaleur sont accompagnés par un accroissement de la densité et par une élévation du point d'ébullition.

Voilà des relations de la plus haute importance dans la mécanique moléculaire. Or ce n'est guère que par l'étude des corps isomères qu'on peut les définir avec certitude; mais il est évident qu'elles sont applicables en général à la comparaison de toutes les combinaisons chimiques les unes avec les autres.

DEUXIÈME PARTIE.

CHALEUR DÉGAGÉE DANS LA FORMATION DES DIVERSES CLASSES DE COMPOSÉS ORGANIQUES.

§ I. — Union des éléments avec l'oxygène.

Je crois utile de rappeler d'abord les chiffres qui répondent à l'union réciproque des éléments, parce que ces chiffres sont le point de départ de tous les autres calculs.

1. *Carbone.* — La formation de l'acide carbonique dégage, pour 1 gramme de carbone brûlé, d'après :

Despretz (charbon).................	7863 calories.
Favre et Silbermann (charbon)........	8080 à 8047 »
Favre et Silbermann (diamant et graphite)......................	7760 à 7797 »
Grassi (charbon)..................	7710 »

Ces nombres, multipliés par $C^2 = 12$, donnent des chiffres qui varient de 92500 à 96960. J'adopterai le chiffre 94000 comme répondant à l'état le plus stable, celui du graphite et du diamant. Il exprime la quantité de chaleur dégagée à 0 degré, dans la transformation suivante :

$$C^2 + O^4 = C^2O^4.$$

2. La combustion de 1 gramme d'oxyde de carbone produit, d'après :

Dulong	2634	calories.
Favre et Silbermann	2403	»
Grassi	2358	»
Andrews	2431	»
Moyenne...	2456	»

Donc 1 équivalent (ou 28 grammes) produit 68768 calories ou 69000, en nombre rond. Ce chiffre répond à la transformation suivante, opérée à 0 degré :

$$C^2O^2 + O^2 = C^2O^4.$$

3. La formation de l'oxyde de carbone avec les éléments

$$C^2 + O^2 = C^2O^2$$

répond à 0 degré à

$$94000 - 69000 = 25000.$$

4. La combustion de 1 gramme d'hydrogène dégage, d'après :

Dulong	34743	calories.
Hess	34792	»
Favre et Silbermann	34462	»
Grassi	34660	»
Andrews	33808	»
Moyenne...	34533	»

Soit, pour $H^2 = 2$ grammes, 69066 calories ou 69000 en nombre rond. Ce chiffre représente la chaleur dégagée à 0 degré par la transformation suivante :

$$H^2 + O^2 = H^2O^2.$$

5. Les nombres des expériences exécutées par divers auteurs sur la combustion de l'hydrogène, du carbone et de l'oxyde de carbone prouvent que l'erreur moyenne, dans ce genre de déterminations, peut atteindre 2 ou 3 centièmes de la quantité totale que l'on veut mesurer.

C'est une limite qu'il ne faut pas perdre de vue dans les discussions fondées sur la comparaison des chaleurs de combustion.

6. Les nombres qui précèdent représentent la chaleur dégagée dans la formation de l'eau, de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique à la température de 0 degré. Mais, avant d'aller plus loin, il est nécessaire d'examiner quelle serait cette chaleur à d'autres températures, telles que celles auxquelles s'opèrent la plupart des réactions organiques : à 200, à 400 degrés par exemple. Il faut en outre chercher à calculer la chaleur atomique de formation de ces divers composés, conformément aux définitions données dans la page 316. Rappelons ici que la chaleur atomique de combinaison est indépendante de la température.

Commençons par la formation de l'eau. En admettant que cette formation, à 0 degré, dégage 69000 calories, nous avons montré (p. 302) que si elle s'effectuait à 200 degrés, c'est-à-dire au moyen d'éléments pris à cette température, et le produit de la réaction s'y trouvant également ramené, la formation de l'eau donnerait lieu à 58760 calories.

Nous avons également calculé la chaleur de combinaison atomique de l'hydrogène avec l'oxygène, en supposant l'eau ramenée à l'état de gaz parfait et possédant une chaleur spécifique égale à celle de ses éléments. Nous avons ainsi trouvé : $58760 + 160 = 58920$ (p. 320), chiffre qui peut être regardé comme égal à 59000 en nombre rond, et comme se confondant avec celui qui a été obtenu pour la température de 200 degrés.

Le même calcul a été exécuté pour l'acide carbonique, en tant que formé d'oxyde de carbone et d'oxygène (*voi* p. 317), et nous avons trouvé que le chiffre 69000 pouv[illegible] être adopté pour la chaleur atomique qui répond à ce[illegible] réaction.

Il est fort intéressant d'examiner au même point de

la formation de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone au moyen du carbone lui-même. Mais c'est là une question beaucoup plus délicate au point de vue de la chaleur atomique.

7. Commençons par calculer la chaleur de formation de l'oxyde de carbone obtenu par le carbone et l'oxygène à 200 degrés, c'est-à-dire à une température pour laquelle nous possédons la plupart des données expérimentales. D'après la formule

[1] $$Q_T = Q_t + U - V,$$

il suffit d'ajouter à la chaleur qui répond à 0 degré la différence entre les quantités de chaleur nécessaires pour porter de 0 à 200 degrés les éléments (U), et le composé (V).

Les éléments sont ici le carbone et l'oxygène. Partons du carbone cristallisé (diamant) et de sa chaleur spécifique déterminée à la température ordinaire : 0,147.

La chaleur spécifique atomique du diamant est alors :

$$0,147 \times 12 = 1,76,$$

c'est-à-dire le *quart* seulement de celle que l'on devrait admettre, d'après le poids atomique du carbone. En effet, ce même produit pour les éléments solides est en moyenne égal à 6,8 (1).

Cette différence mérite d'être remarquée tout d'abord dans l'exécution des calculs que nous allons faire sur le

(1) Chaleur spécifique de l'iode solide : 0,054.

$$I = 127\ldots\quad 0,054 \times 127 = 6,6.$$

Chaleur spécifique du brome solide : 0,0833,

$$Br = 80\ldots\quad 0,0833 \times 80 = 6,7.$$

Chaleur spécifique du soufre solide : 0,20,

$$S^2 = 32\ldots\quad 0,020 \times 32 = 6,4.$$

Nous admettons que l'équivalent du carbone $C^2 = 12$; l'équivalent $C = 6$ conduirait à une chaleur spécifique atomique moitié moindre encore.

carbone, et qui se reproduiront dans l'étude d'autres composés. Ce n'est pas ici le poids atomique 12 qui est mal fixé, c'est la chaleur spécifique qui est en défaut, et cette circonstance paraît tenir à ce que le carbone est extrêmement éloigné de son point de fusion et de volatilisation. Il en est beaucoup plus éloigné que ne le sont la plupart des autres corps, l'iode, le brome, le soufre, les métaux, etc. Dès lors les états physiques de ces corps pris sous forme solide ne peuvent être regardés comme comparables à celui du carbone.

Calculons donc la formation de l'oxyde de carbone à 200 degrés, en admettant pour plus de simplicité que la chaleur spécifique du carbone solide demeure invariable jusqu'à 200 degrés.

[1] $$Q_{200} = Q_0 + U - V.$$

Chaleur spécifique atomique de	C^2........	1,76
»	O^2........	3,48
»	$C^2 + O^2$....	5,24

$$U = 5,24 \times 200.$$

D'autre part :

La chaleur spécifique atomique de C^2O^2... 6,86

$$V = 6,86 \times 200,$$

donc

$$U - V = -1,62 \times 200 = -324.$$

La chaleur de formation de l'oxyde de carbone avec les éléments est donc moindre à 200 degrés qu'à 0 degré, et la différence est égale à environ 300 calories. La chaleur d[e] formation du composé serait moindre encore à une tempé[-]rature plus haute.

Envisageons maintenant la réaction à une températu[re] beaucoup plus élevée. Qu'arrivera-t-il si l'on élève con[ti]nuellement la température du carbone? Pour faire le c[...]

de ce corps, chaleur spécifique qui s'accroît probablement sans cesse avec la température; il faudrait savoir encore à quelle température le carbone fond, quelle est sa chaleur de fusion, quelles sont ses chaleurs spécifiques à l'état liquide; à quelle température il entre en ébullition, quelle est sa chaleur de vaporisation, enfin quelles sont ses chaleurs spécifiques sous forme de vapeur, jusqu'à la température où le carbone possède l'état de gaz parfait. Ce sont là des données que nous ignorons.

Cependant comme il paraît utile de se faire quelque imagination des phénomènes, en raison du rôle que le carbone joue dans la formation des composés organiques, je crois devoir donner, sans entrer d'ailleurs ici dans les détails (1), les nombres auxquels je suis arrivé en faisant les hypothèses qui m'ont paru les plus vraisemblables. J'ai trouvé ainsi, pour la chaleur atomique de formation de l'oxyde de carbone, avec les éléments, le nombre approximatif 27500 calories; et pour celle de l'acide carbonique, avec les éléments, le nombre approximatif.................. 96500 calories.

Ces deux nombres sont supérieurs de 2500 calories seulement aux chaleurs de formation des mêmes composés à la température ordinaire.

8. Voici quelques résultats dignes d'intérêt, au point de vue de la statique chimique, et qui se rattachent aux chaleurs d'oxydation du carbone et de l'hydrogène.

1° On sait que le carbone décompose l'acide carbonique à une haute température, et donne naissance à de l'oxyde de carbone

$$C^2 + C^2O^4 = 2\,C^2O^2.$$

La réaction est accompagnée par une absorption de chaleur considérable, comme Ebelmen l'avait fait remarquer il y a longtemps. Car le système initial (formé de car-

(1) Voir *Revue des Cours scientifiques* pour 1865, p. 614 et 615, chez Germer-Baillière.

bone et d'acide carbonique) dégage...... 94000 calories, en s'unissant avec 4 équivalents d'oxygène;
tandis que le système final (oxyde de carbone) en dégage.............................. 138000.

Ces chiffres sont calculés, en supposant la réaction opérée à 0 degré; mais en rapportant la réaction à la température à laquelle elle s'opère réellement, on trouverait des nombres peu différents des précédents.

J'appelle de nouveau l'attention sur cette réaction directe entre le carbone et l'acide carbonique, parce qu'elle s'effectue avec une absorption de chaleur énorme. Or cette absorption me paraît ne pas pouvoir être expliquée, si ce n'est pour une faible portion, par la transformation du carbone en composé gazeux, contrairement à ce qui a été dit jusqu'à présent. En effet, la chaleur de vaporisation de C^2 répond sans doute à 2 volumes de vapeur, et elle ne saurait, d'après toute probabilité (1), dépasser 4000 ou 5000 calories, chiffre bien éloigné des 44000 qui représentent l'absorption véritable.

2° Mêmes remarques pour la décomposition de la vapeur d'eau par le carbone.

Cette décomposition peut donner lieu à deux réactions distinctes, savoir : la formation de l'acide carbonique et celle de l'oxyde de carbone. Toutes deux sont directes, toutes deux répondent à une absorption de chaleur considérable.

En effet, lorsque l'acide carbonique prend naissance,

$$C^2 + 2H^2O^2 = C^2O^4 + 2H^2,$$

il y a absorption, à la température des expériences, d'environ

$$118000 - 94000 = 24000 \text{ calories};$$

(1) Voir p. 310.

lorsque l'oxyde de carbone se produit,

$$C^2 + H^2O^2 = C^2O^2 + H^2,$$

l'absorption s'élève à

$$59000 + 69000 - 94000 = 34000 \text{ calories.}$$

3° Il en est de même de l'action réciproque entre l'hydrogène et l'acide carbonique, avec formation d'oxyde de carbone,

$$C^2O^4 + H^2 = C^2O^2 + H^2O^2;$$

à la température des expériences, elle correspond à une *absorption* de.......................... 10000 calories.

Par conséquent, la réaction inverse, celle de l'oxyde de carbone sur la vapeur d'eau, avec formation d'acide carbonique,

$$C^2O^2 + H^2O^2 = C^2O^4 + H^2$$

répond à un *dégagement* de.......... 10000 calories.

Malgré cette opposition, on sait que les deux réactions inverses sont toutes deux possibles directement. Il y a là un problème de statique chimique, d'autant plus intéressant que les deux réactions portent uniquement sur des corps gazeux.

§ II. — Formation des carbures d'hydrogène.

Je vais passer en revue la formation du gaz des marais, celle du gaz oléfiant, celle des carbures $C^{2n}H^{2n}$, enfin celle des autres séries de carbures d'hydrogène.

I. — *Gaz des marais* : C^2H^4.

1. Soit d'abord le formène ou gaz des marais, C^2H^4, celui de tous les carbures où le carbone est le moins condensé. Nous examinerons successivement :

Sa formation avec les éléments;

Sa formation au moyen de l'eau et de l'acide carbonique;

Sa production par les méthodes synthétiques;

Sa production par les méthodes analytiques.

Nous donnerons ainsi l'exemple des calculs généraux qui sont applicables à toutes les études analogues.

2. *Formation du gaz des marais avec les éléments :*

$$C^2 + H^2 = C^2H^4.$$

On raisonne sur les deux systèmes suivants.

Premier système :

$$C^2 + H^4 + O^8 = C^2O^4 + 2\,H^2O^2.$$

Chaleur dégagée (à 0 degré).... $94000 + 138000 = 232000$.

Deuxième système équivalent :

$$\left\{\begin{array}{ll} C^2 + H^4 = C^2H^4 \ldots\ldots\ldots & \text{Chaleur dégagée..}\quad x \\ C^2H^4 + O^8 = C^2O^4 + 2\,H^2O^2. & \text{Chaleur dégagée..}\quad 210000\ (1). \end{array}\right.$$

Donc, pour passer des éléments au gaz des marais, tous les corps étant pris dans leur état actuel et à 0 degré, il y a dégagement de... $232\,000 - 210\,000 = 22\,000$ calories.

Envisageons cette même transformation à 200 degrés.

D'après la formule [1], on a :

$$Q_{200} = Q_0 + U - V.$$

Calculons U (éléments) :

Pour C^2......... 1,76 (chaleur spéc. atomique).

Pour H^4......... 13,64 (chaleur spéc. atomique).

$U = \ldots.\quad 15,4 \times 200$

Calculons V (composé) :

Pour C^2H^4.. $0,593 \times 16 = 9,5$ (chaleur spéc. atomique) (2)

$V = \ldots.\quad 9,5 \times 200.$

(1) 1 gramme de gaz des marais dégage, en brûlant, d'après :

Dulong..................	13185
Favre et Silbermann....	13063
Andrews................	13108
Moyenne..............	13119

Soit, pour 1 équivalent = 16 grammes, 209904 calories.

(2) 0,593 est la chaleur spécifique trouvée par M. Regnault.

On a donc

$$U - V = (15,4 - 9,5)\,200 = 5,9 \times 200 = 1200 \text{ calories environ}$$

Donc, à 200 degrés, le gaz des marais dégagera, par ... de sa formation avec les éléments :

$$22000 + 1200 = 23200.$$

Vers 600 degrés, la chaleur de formation du gaz des marais peut être regardée comme voisine de 24 000 (1).

La chaleur de combinaison atomique relative à ce carbure d'hydrogène est plus incertaine. Elle représente d'ailleurs une définition fictive ; car le gaz des marais se décompose complétement, à une température bien inférieure celle à laquelle le carbone prend la forme gazeuse. En calculant cette chaleur de combinaison atomique, d'après le mêmes hypothèses que celle de l'acide carbonique (*voir* p. 364), on arriverait au chiffre 29 000, que je donne sous toutes réserves.

La chaleur dégagée dans la formation du gaz des marais avec les éléments donne lieu à des rapprochements intéressants, lorsqu'on la compare à la chaleur dégagée dans la formation de l'eau, de l'acide chlorhydrique, de l'ammoniaque. En effet :

$O^2 + H^2$	dégagent à 0 degré	69000	calories ;	à 200 degrés, 59000
$Cl + H$	»	24000	»	
$Az + H^3$	»	23000	»	
$C^2 + H^4$	»	22000	»	à 200 degrés, 23000

Telles sont les quantités de chaleur qui se dégagent, lors de la formation d'un même volume gazeux de ces divers composés hydrogénés. On voit que celles qui se rapportent à l'ammoniaque, à l'acide chlorhydrique, au gaz des marai sont sensiblement égales ; bien que ces corps diffèrent extrê

(1) *Voir* le calcul dans la *Revue des Cours scientifiques* pour 1865, p. 615.

tement les uns des autres, aussi bien par leur mode de formation que par leur stabilité.

ette chaleur était appliquée à échauffer les gaz com-[…] sans qu'ils éprouvassent de décomposition (1),

L'eau serait portée à	6600 degrés,
L'acide chlorhydrique à............	3500 degrés,
L'ammoniaque à	1750 degrés,
Le gaz des marais à................	1170 degrés.

L'ordre de grandeur des trois derniers nombres répond à peu près à l'ordre de stabilité calorifique des trois composés correspondants (2).

3. *Formation du gaz des marais avec l'eau et l'acide carbonique*

$$C^2O^4 + 2H^2O^2 = C^2H^4 + O^8.$$

La quantité de chaleur *absorbée* dans cette transformation est égale à la chaleur de combustion du gaz des marais, c'est-à-dire à........................ 210000 calories.

Elle mesure précisément un travail négatif, analogue à celui que la lumière solaire effectue dans les végétaux, lorsque la lumière décompose l'eau et l'acide carbonique, avec formation de composés organiques et dégagement d'oxygène.

4. *Production du gaz des marais par les méthodes synthétiques.*

Au moyen des éléments, j'ai obtenu le gaz des marais de plusieurs manières différentes :

1° Par exemple, j'ai formé ce carbure d'hydrogène avec le sulfure de carbone, l'hydrogène sulfuré et le cuivre :

$$C^2S^4 + 2H^2S^2 + 8Cu^2 = 8Cu^2S + C^2H^4.$$

(1) En admettant pour tous ces gaz la chaleur spécifique théorique, c'est-à-dire égale à celle des éléments gazeux.

(2) Cette conclusion ne paraît pas applicable au premier gaz, c'est-à-dire à l'eau, comparée au gaz chlorhydrique.

Mais nous manquons des données nécessaires pour pouvoir évaluer le dégagement de chaleur correspondant.

2° Le gaz des marais prend naissance, lorsqu'on décompose le formiate de baryte par la chaleur,

$$4C^2HBaO^4 = C^2H^4 + C^2O^4 + 2(C^2O^4, Ba^2O^2).$$

La réaction théorique est ici la suivante :

$$4C^2H^2O^4 = C^2H^4 + C^2O^4 + 2(C^2O^4 + H^2O^2).$$

La chaleur de combustion du premier membre de cette équation étant égale à... $96000 \times 4 = 384000$ calories;
et celle du second à.................. 210000 calories,
il en résulte que la transformation du premier système dans le second *dégage*.............. 174000 calories.

Mais, dans la pratique, c'est le formiate de baryte, et non l'acide formique libre, qui engendre le gaz des marais; on obtient d'ailleurs, au lieu d'eau et d'acide carbonique, du carbonate de baryte.

Pour se rendre un compte exact de ce qui se passe dans cette dernière circonstance, il faudrait connaître précisément la quantité de chaleur dégagée :

1° Lorsque l'acide formique liquide se change en formiate de baryte solide;

2° Lorsque l'acide carbonique devient du carbonate de baryte;

Car ces deux quantités de chaleur sont absorbées en sens inverse, lorsque le formiate de baryte reproduit l'acide formique, et lorsque le carbonate de baryte reproduit l'acide carbonique.

Quoique ces deux chiffres n'aient pas été déterminés directement, cependant les données que nous possédons aujourd'hui sur la formation des composés salins sont assez nombreuses pour permettre de calculer approximativement les deux chiffres précédents. Sans développer ce calcul, on peut affirmer que les deux quantités de chaleur dont il s'agit

ont des valeurs numériques assez voisines entre elles, et probablement comprises entre 15 et 20 000 calories, pour chaque équivalent de sel solide. C'est d'ailleurs leur différence seule qu'il s'agit de connaître ici ; puisque l'une des quantités de chaleur se rapporte à l'état primitif du système (changement du formiate de baryte en acide formique) ; tandis que l'autre quantité se rapporte à l'état final (changement du même nombre d'équivalents de carbonate de baryte en acide carbonique et en eau). Cette différence doit être retranchée du chiffre 174 000. Or cette différence, quelle qu'elle soit, doit être regardée comme beaucoup plus petite que le chiffre 174 000.

Le dernier chiffre représente donc, à peu de chose près, la chaleur dégagée dans la formation réelle du gaz des marais, au moyen du formiate de baryte.

Ainsi la production synthétique du gaz des marais, au moyen de l'acide formique (dérivé lui-même de l'eau et de l'oxyde de carbone), répond à un dégagement de chaleur considérable. Cette formation peut donc être expliquée, sans faire intervenir d'autres forces que les affinités chimiques proprement dites, agissant conformément à leur mécanisme le plus ordinaire.

5. *Production du gaz des marais par les méthodes analytiques.*

1° Soit, pour commencer par la réaction la plus simple, le dédoublement de l'acide acétique, à la température rouge, lequel s'effectue réellement sur une certaine portion du corps mis en expérience :

$$C^4H^4O^4 = C^2H^4 + C^2O^4.$$

A première vue, il semble que ce dédoublement réponde à un phénomène calorifique nul, la chaleur de combustion de l'acide acétique étant sensiblement la même que celle du gaz des marais (1). Mais il n'en est ainsi que parce que

(1) *Voir* p. 367 et p. 341.

l'on compare les deux corps à la température ordinaire.

Si l'on envisage l'acide acétique gazeux, ce qui est la condition de l'expérience, il est facile d'établir qu'il en est autrement et qu'il y a dégagement de chaleur dans la réaction. En effet, diverses quantités nouvelles interviennent alors pour former le terme additionnel U — V (*voir* p. 309) : parmi ces quantités, la principale est la chaleur de vaporisation de l'acide acétique. Cette quantité de chaleur n'a pas été déterminée; mais on peut l'estimer (*voir* p. 310) à un nombre voisin de 8000 calories, pour 4 volumes de vapeur $= C^4H^4O^4 = 60$ grammes.

Ainsi le chiffre 8000 représente sensiblement la chaleur dégagée, lors de la décomposition de l'acide acétique en gaz des marais et acide carbonique. La décomposition répond donc en réalité à un dégagement de chaleur.

2° En général, c'est en chauffant l'acétate de soude avec un hydrate alcalin que l'on prépare le gaz des marais :

$$C^4H^3NaO^4 + NaO,HO = C^2H^4 + (C^2O^4,Na^2O^2).$$

Cette réaction répond également à un dégagement de chaleur; mais la cause de ce phénomène n'est pas la même que la précédente, car le corps qui se décompose ici ne présente pas l'état gazeux.

On prouve l'existence de ce dégagement de chaleur, en considérant le système initial suivant :

$$C^4H^4O^4 + 2(NaO,HO) + O^8;$$

et le système final que voici :

$$2(CO^2,NaO) + C^2O^4 + 3H^2O^2.$$

On peut passer d'un système à l'autre, en suivant deux marches différentes :

Première route.

$C^4H^4O^4 + O^8 = 2C^2O^4 + 2H^2O^2$.................. +210000 cal.
$2(CO^2 + NaO,HO) = 2(CO^2,NaO + HO$ en dissol.) (1). + 27000
Séparation du sel de sa dissolution et fusion dudit
sel (2).. Négligées.

237000

Deuxième route.

$C^4H^4O^4 + (NaO,HO) = C^4H^3NaO^4 + H^2O^2$ (3)... 13600
Séparation du sel de sa dissolution et fusion dudit
sel (4).. Négligées.
$C^4H^3NaO^4 + (NaO,HO) = C^2H^4 + 2(CO^2.NaO)$. x
$C^2H^4 + O^8 = C^2O^4 + 2H^2O^2$.................. 210000

223600 + x

En comparant les deux sommes, on tire de là :

$x = 13400$ calories environ.

Telle est approximativement la quantité de chaleur *dégagée* dans la réaction de l'hydrate de soude sur l'acétate de soude, avec formation de gaz des marais.

On aurait pu prévoir le signe, et même la valeur numé-

(1) 1 gramme de potasse dissoute dégage, en formant avec l'acide carbonique gazeux du carbonate neutre dissous, 274 calories (Favre et Silbermann). On multiplie ce chiffre par $49 = KO$, ce qui fournit le nombre 13400, pour la formation de 1 équivalent de carbonate de potasse dissous. — J'adopte le même chiffre pour 1 équivalent de carbonate de soude.

(2) Il faut rapporter la réaction au sel anhydre et fondu, puisque c'est sur ce corps que la décomposition a lieu. Or il y a là deux actions contraires :

1° La séparation du sel sous forme solide de sa dissolution ; elle répond à un dégagement de chaleur ;

2° La fusion du sel solide ; elle répond à une absorption de chaleur.

Pour simplifier, on peut négliger la différence de ces deux effets, laquelle est nécessairement faible, eu égard à la grandeur des quantités de chaleur qui entrent dans le calcul exposé dans le texte.

(3) 1 gramme de soude dissoute dégage, en formant avec l'acide acétique dissous de l'acétate de soude dissous, 439 calories (Favre et Silbermann) ; soit pour 31 gr. = 1 équivalent, 13600.

(4) *Voir* la note (2).

rique approchée de ce résultat. Il suffit, en effet, de comparer l'effet calorifique de la décomposition dont il s'agit, avec celui de la décomposition directe de l'acide acétique (liquide), en remarquant que la principale différence entre ces deux réactions consiste en ce que l'une d'elles produit 2 équivalents de sel neutre (carbonate), aux dépens d'un seul équivalent d'un autre sel neutre (acétate), c'est-à-dire qu'elle repose sur la saturation saline de 1 équivalent de soude caustique.

3° Discutons de la même manière la transformation de l'acétone en gaz des marais :

La réaction théorique est la suivante :

$$C^6H^6O^2 + 2H^2O^2 = 2C^2H^4 + C^2O^4.$$

La chaleur de combustion de l'acétone (1) étant........ 424000
Et celle de 2 équivalents de gaz des marais........... 420000

on voit que cette réaction, rapportée à 0 degré, ne donne lieu qu'à un phénomène calorifique à peu près négligeable.

Il en serait autrement aux températures auxquelles l'eau et l'acétone sont gazeux : dans ces conditions, la réaction donnerait lieu à un dégagement de chaleur voisine de 27000.

Un dégagement de chaleur analogue, quoique dû à une cause toute différente, se produit dans la réaction réelle, c'est-à-dire dans la réaction de l'acétone sur l'hydrate de soude :

$$C^6H^6O^2 + 2(NaO, HO) = 2C^2H^4 + 2(CO^2, NaO).$$

Nous prendrons pour système initial

$$C^6H^6O^2 + 2(NaO, HO) + O^{16},$$

et pour système final

$$2C^2O^4 + 2(CO^2, NaO) + 4H^2O^2.$$

(1) 1 gramme d'acétone dégage, en brûlant, 7303 calories (Favre et Silbermann).

Première route.

$C^6H^6O^2 + O^{16} = 3C^2O^4 + 3H^2O^2$.......... 424000 calories.
$2CO^2 + 2(NaO,HO) = 2(CO^2, NaO) + H^2O^2$ (1). 27000

451000

Deuxième route.

$C^6H^6O^2 + 2(NaO, HO) = 2C^2H^4 + 2(CO^2, NaO)$. x
$2C^2H^4 + O^{16} = 2C^2O^4 + 4H^2O^2$.. 420000

$420000 + x$.

$$420000 + x = 451000; \quad x = 31000.$$

Donc la chaleur dégagée dans la formation du gaz des marais, au moyen de l'acétone liquide et de l'hydrate de soude, est égale à 31 000 calories, pour $2C^2H^4$ formés, ou à 15,500 environ pour un seul équivalent, C^2H^4. C'est presque la même quantité que ci-dessus.

On aurait pu prévoir approximativement le sens et la valeur de ce résultat, en comparant la réaction réelle à la réaction théorique et en remarquant que la principale différence consiste dans la saturation saline de deux équivalents de soude caustique.

Le rapprochement ci-dessus prouve encore que la transformation de l'acétate de soude en acétone liquide et carbonate de soude,

$$2C^4H^3NaO^4 = C^6H^6O^2 + 2(CO^2, NaO),$$

répond à un phénomène calorifique nul ou négligeable.

Dans ce qui précède, nous avons supposé l'acétone liquide, pour ne pas trop compliquer les idées; mais les réactions réelles se rapportent à l'acétone gazeux. En tenant compte de cette dernière condition, on trouve que la formation du gaz des marais, au moyen de l'acétone et de l'hydrate de soude, dégage environ 39000 calories.

(1) Sous les mêmes réserves que ci-dessus, c'est-à-dire en admettant que la chaleur de dissolution et la chaleur de fusion du sel donnent une différence négligeable, eu égard aux autres quantités.

Au contraire, la transformation de l'acétate de soude en acétone gazeux et carbonate de soude absorbera environ 8000 calories.

4° Signalons encore la décomposition du gaz oléfiant en gaz des marais et en carbone par la chaleur :

$$C^4H^4 = C^2H^4 + C^2.$$

La combustion du premier système répond à .. 334000, celle du second à .... 304000 calories.

D'où il suit que cette réaction est accompagnée par un dégagement de chaleur.................... 30000 cal.

Ces exemples montrent comment on peut calculer les quantités de chaleur dégagées ou absorbées dans les réactions des composés organiques, soit que l'on suppose les réactions effectuées à la température ordinaire et sur les corps pris dans leur état actuel, soit qu'on envisage les réactions dans les conditions mêmes où elles ont lieu en réalité.

II. — *Gaz oléfiant :* C^4H^4.

1. *Formation du gaz oléfiant avec les éléments :*

$$C^4 + H^4 = C^4H^4.$$

Or,

$$C^4 + H^4 + O^{12} = 2C^2O^4 + 2H^2O^2 \text{ dégagent } 326000$$
$$C^4H^4 + O^{12} = 2C^2O^4 + 2H^2O^2 \quad \text{»} \quad 334000 \text{ (1)}.$$

Il paraît donc se produire une *absorption* de..... 8000 cal.

lors de la formation de C^4H^4 au moyen des éléments.

Mais il faut considérer ici que le composé possède l'état gazeux, et que la différence relative des quantités de cha-

(1) 1 gramme de gaz oléfiant dégage en brûlant, d'après :

Dulong................	12030
Favre et Silbermann....	11858
Andrews..............	11942
Moyenne.............	11943

Ce nombre, multiplié par 28 grammes (1 équiv.), donne 334400.

leur qui précèdent n'est pas très-considérable. On est ainsi conduit à admettre que cette absorption se réduirait à peu de chose, si la réaction pouvait être envisagée au point de vue purement chimique et en dehors des conditions physiques, qui déterminent l'état des corps mis en expérience.

En effet, supposons que la formation du gaz oléfiant ait lieu à — 100 degrés, ou, si l'on aime mieux, à une température à laquelle C^4H^4 est liquide. En admettant que la chaleur de vaporisation de ce gaz soit égale à 8000 calories, on trouve que la chaleur dégagée par l'union des éléments à — 80 degrés doit être sensiblement nulle.

A 200 degrés, au contraire, d'après la chaleur spécifique du gaz oléfiant, déterminée par M. Regnault, l'absorption serait de 7000 calories. A mesure que la température s'élève, la chaleur absorbée dans la formation de ce corps diminue.

A 800 degrés, par exemple, l'absorption (calculée d'après les hypothèses les plus vraisemblables) se réduirait à 4000 calories.

Le contraste qui existe entre le gaz des marais, composé formé avec dégagement de chaleur, et le gaz oléfiant, composé formé avec absorption de chaleur, mérite d'être remarqué. Nous y reviendrons.

2. *Formation du gaz oléfiant avec l'eau et l'acide carbonique.*

Dans cette formation, il y a *absorption* d'une quantité de chaleur égale à la chaleur de combustion, c'est-à-dire à.. 334000

Je ne reviendrai plus sur cette relation générale d'identité numérique entre la chaleur dégagée dans la combustion d'un corps et la chaleur absorbée dans la formation du même corps au moyen de l'eau et de l'acide carbonique, c'est-à-dire au moyen des éléments que la nature emploie pour la formation des composés organiques.

3. *Formation du gaz oléfiant par synthèse.*

1° La méthode la plus simple pour effectuer cette forma-

tion repose sur l'union de l'acétylène avec l'hydrogène

$$C^4H^2 + H^2,$$

union dont nous ne pouvons calculer les effets calorifiques, faute de données convenables.

2° On peut également effectuer la synthèse du gaz oléfiant par la condensation du gaz des marais,

$$2C^2H^4 = C^4H^4 + 2H^2.$$

Cette condensation, opérée sur le gaz des marais libre, répondrait à une absorption de........ 52000 calories, c'est-à-dire à un travail négatif.

Mais, en fait, elle n'a pas lieu sur le gaz des marais libre. Au contraire, j'ai prouvé qu'elle s'effectue, dans une multitude de circonstances, sur le gaz des marais naissant (1).

Or, dans la dernière condition, la synthèse expérimentale du gaz oléfiant se produit dans des circonstances telles, que leur résultante est en général un dégagement de chaleur. Ce dégagement est dû aux réactions qui produisent le gaz des marais naissant, lesquelles se trouvent capables d'effectuer le travail nécessaire pour la métamorphose du gaz des marais en gaz oléfiant.

3° Soit, par exemple, la formation d'une certaine quantité de gaz oléfiant, aux dépens du gaz des marais naissant, dans la décomposition du formiate de baryte. La formation de chaque équivalent de gaz des marais, produit dans cette réaction, donne lieu, comme nous l'avons montré (p. 371), à un dégagement de 174000 calories, soit pour 2 équivalents............................ 348000 calories; quantité très-supérieure aux 52000 calories qui doivent être absorbées par la transformation de 2 équivalents de gaz des marais en gaz oléfiant.

4° Dans la distillation des acétates, en présence de l'hydrate de soude, j'ai signalé la formation d'un peu de gaz olé-

(1) *Voir* mes *Leçons sur les Méthodes générales de Synthèse*, p. 290.

fiant. Or cette formation se produit également au milieu d'un dégagement de chaleur, puisque la production de chaque équivalent de gaz des marais répond alors à un dégagement de 13400 calories (*voir* p. 373). Comme il se produit, dans cette réaction, un grand nombre d'équivalents de gaz des marais, au même moment où un seul équivalent de gaz oléfiant prend naissance, on conçoit que la chaleur dégagée dans la formation du premier carbure puisse effectuer aisément le travail nécessaire pour transformer 2 équivalents de gaz des marais en un seul équivalent de gaz oléfiant.

Cette remarque est capitale : elle ne s'applique pas seulement à la formation du gaz oléfiant, mais aussi à celle des carbures $C^{2n}H^{2n}$, comme à l'étude de nombreuses réactions analogues aux précédentes et dans lesquelles ces carbures apparaissent comme produits secondaires.

Dans une multitude de cas, on peut expliquer de la même manière la formation de certains produits secondaires, plus ou moins complexes, dans les réactions des composés organiques. Si ces produits apparaissaient isolés, leur formation immédiate, au moyen des corps qui leur donnent naissance, répondrait le plus souvent à une absorption de chaleur; or, un tel phénomène doit être regardé comme exceptionnel, dans l'étude des actions capables de compliquer les molécules organiques par voie de combinaison directe. Mais en réalité la formation de ces produits compliqués accompagne celle de principes plus simples, formés eux-mêmes en vertu de réactions directes et avec un dégagement de chaleur considérable. En réunissant les effets calorifiques dus à la formation de plusieurs équivalents du produit simple, on arrive à compenser et au delà les absorptions de chaleur qui résultent de la formation des produits accessoires.

4. *Formation du gaz oléfiant par analyse.*

Cette formation sera examinée plus spécialement en parlant de l'alcool (p. 390).

III. — *Carbures* $C^{2n}H^{2n}$.

1. Le propylène, C^6H^6, d'après la loi des homologues (*voir* p. 345), doit présenter une chaleur de combustion voisine de

$$344000 + 157000 = 491000,$$

c'est-à-dire sensiblement égale à celle des éléments. 489000

Sa formation avec les éléments

$$C^6 + H^6 = C^6H^6$$

répond donc à un phénomène calorifique négligeable.

En fait, j'ai obtenu ce carbure par diverses méthodes synthétiques, par exemple en faisant réagir directement les gaz des marais sur l'oxyde de carbone

$$2C^2H^4 + C^2O^2 = C^6H^6 + H^2O^2.$$

Or la combustion du premier système produit.. 489000 calor.
Celle du second.......................... *491000 (1).

Cette réaction doit donc répondre à un phénomène calorifique nul ou très-faible.

Le propylène prend également naissance, en petite quantité, dans diverses circonstances, telles que la décomposition, par la chaleur, des formiates et surtout des acétates. Il résulte alors de la condensation de 3 molécules de gaz des marais naissant,

$$3C^2H^4 = C^6H^6 + 3H^2.$$

La réaction serait accompagnée par une absorption de chaleur, si elle avait lieu sur le gaz des marais libre. Mais il ne paraît pas en être ainsi dans la réaction effective, parce que le gaz des marais se produit dans cette circonstance, en vertu de décompositions capables de dégager une plus grande quantité de chaleur, que la condensation d'une partie de ce carbure naissant sous forme de propylène n'en absorbe. Je

(1) Je marquerai d'un astérisque les chaleurs de combustion qui n'ont pas été observées directement, mais calculées par la loi des homologues.

renverrai à cet égard aux développements donnés plus haut, à l'occasion des formations analogues de gaz oléfiant (*voir* p. 378 et 379).

2. *Butylène*, C^8H^8.

Chaleur de combustion calculée..	*648000 calories.
Les éléments $C^8 + H^8$ dégagent..	652000 »

La formation de ce carbure par les éléments répondrait donc à un phénomène calorifique à peu près négligeable.

Sa production synthétique par la condensation du formène naissant,

$$4C^2H^4 = C^8H^8 + 4H^2,$$

telle que je l'ai observée dans la distillation des acétates, par exemple, s'explique par les mêmes considérations que celle du gaz oléfiant et du propylène.

3. *Amylène*, $C^{10}H^{10}$.

Chaleur de combustion (1).....	804000 calories.
Les éléments dégagent.........	815000 »

Ainsi, lors de la formation de l'amylène avec les éléments, il y a un dégagement de chaleur égal à 11 000 calories, quantité en réalité peu considérable, et à peine distincte des erreurs d'expériences, si l'on a égard à la grandeur des chaleurs de combustion comparées.

On peut se proposer de ramener ce carbure à l'état gazeux, pour rendre les nombres précédents plus comparables à ceux qui concernent le gaz oléfiant. En admettant que le changement d'état réponde à une absorption de 8000 calories (2), la chaleur de formation de l'amylène gazeux se réduirait à 3000 calories.

J'ai observé que l'amylène prend naissance en petite quantité dans la distillation des acétates, c'est-à-dire par la

---

(1) 1 gramme d'amylène dégage en brûlant, d'après MM. Favre et Silbermann, 11491 calories. En multipliant par 70 = 1 équiv., on trouve 804400.

(2) Calculée.

condensation du gaz des marais naissant,

$$5C^2H^4 = C^{10}H^{10} + 5H^2.$$

Cette production s'explique, au point de vue thermochimique, comme celle du gaz oléfiant, du propylène, etc.

4. *Éthalène*, $C^{32}H^{32}$.

Chaleur de combustion	2490000
Les éléments dégagent	2608000
D'où : chaleur dégagée dans la réunion des éléments.	118000

5. Si l'on envisage d'une manière générale les chaleurs de combustion des carbures $C^{2n}H^{2n}$, on voit que ces carbures, et surtout les premiers termes de la famille, conservent à peu près intégralement l'énergie calorifique des corps générateurs : circonstance fort importante dans l'étude de leurs réactions, aussi bien que dans les applications industrielles dont ces carbures peuvent être l'objet.

Cependant, en s'attachant plus étroitement aux faits observés, on reconnaît que la condensation progressive du carbone et de l'hydrogène, dans ces carbures, donne lieu à un dégagement de chaleur sensible et progressif, phénomène conforme à la loi ordinaire des combinaisons chimiques. Dans les carbures très-condensés, tels que l'éthalène, ce dégagement peut s'élever jusqu'au douzième environ de la chaleur de combustion totale.

Au contraire les premiers termes de la série, tels que le gaz oléfiant, sont formés avec absorption de chaleur. Mais cette absorption est faible et ne dépasse pas celle qui répond à la transformation d'un corps liquide en un corps gazeux. Nous avons vu, par exemple, que la production du gaz oléfiant liquide, avec les éléments, représente un dégagement de chaleur sensiblement nul.

6. En poursuivant jusqu'au bout les conséquences qui résultent des faits précédents, pour les appliquer aux termes encore inconnus de la même famille, on arrive à des résultats très-curieux : par exemple, on peut ainsi prévoir

que la formation du méthylène, C^2H^2, premier terme de la famille, doit être sinon impossible, du moins très-difficile, ce corps exigeant probablement une absorption de chaleur considérable pour se former.

En effet la combustion du gaz oléfiant,

C^4H^4, dégage........ 334000 calories,

d'où il résulte que celle du méthylène

C^2H^2, devrait dégager.. 334000 — 157000 = 177 000.

Or, les éléments

$C^2 + H^2$ dégagent.... 163000 calories seulement.

La formation du méthylène avec les éléments répondrait donc, d'après les analogies, à une absorption de 16 000 calories.

On arrive à un résultat semblable, en dérivant le méthylène de l'alcool méthylique. Prenons en effet comme point de comparaison une formation pareille, celle du gaz oléfiant au moyen de l'alcool ordinaire : elle entraîne une absorption de 13 000 calories. En admettant que le même chiffre s'applique à la formation du méthylène, c'est-à-dire en l'ajoutant à la chaleur de combustion de l'alcool méthylique (170 000), on trouverait, pour la chaleur de combustion du méthylène........................ 183 000

D'après ce chiffre, la formation du méthylène avec les éléments répondrait à une absorption de 20 000 calories.

Le méthylène serait donc un corps comparable au chlorure d'azote, au cyanogène, à l'acide formique, c'est-à-dire un composé donnant lieu à un dégagement de chaleur, lors de sa décomposition en éléments. Telle est, sans doute, la raison pour laquelle le méthylène n'a pas encore été préparé. Elle n'exclut pas absolument l'existence de ce carbure d'hydrogène; mais elle montre que sa formation doit être plus difficile que celle des autres carbures homologues.

La même circonstance peut expliquer jusqu'à un cer-

tain point la formation du gaz oléfiant, C^4H^4, du propylène, C^6H^6, et généralement des carbures $C^{2n}H^{2n}$, de préférence au méthylène, aux dépens du gaz des marais naissant. En effet, la décomposition de ce dernier gaz devrait fournir du méthylène et de l'hydrogène

$$C^2H^4 = C^2H^2 + H^2,$$

mais, au lieu de méthylène, on obtient du gaz oléfiant.. $(C^2H^2)^2$
du propylène.. $(C^2H^2)^3$
etc:;
c'est-à-dire des carbures polymères de ce méthylène.

Or, la formation de ces carbures condensés doit répondre à une moindre absorption de chaleur que celle du méthylène; car nous avons établi que la transformation d'un corps en ses polymères s'effectue en général avec dégagement de chaleur. D'où il suit que les polymères d'un corps engendré avec absorption de chaleur, pourront se former de préférence à lui-même dans les conditions de l'état naissant, toutes les fois qu'ils posséderont une stabilité propre, suffisante pour exister dans ces mêmes conditions.

7. Examinons maintenant les relations générales qui existent entre les carbures éthyléniques....... $C^{2n}H^{2n}$,
et les carbures forméniques................ $C^{2n}H^{2n+2}$.

Les derniers carbures peuvent être considérés comme produits par la combinaison des premiers avec l'hydrogène. Quels phénomènes thermiques répondent à cette combinaison?

Soit, par exemple, la transformation du gaz oléfiant (éthylène) en hydrure d'éthylène :

$$C^4H^4 + H^2 = C^4H^6.$$

La chaleur de combustion de $C^4H^4 + H^2$ est de.	403000	calories.
Celle de C^4H^6 serait, d'après le calcul, voisine de	*367000	»
Différence..............	36000	»

Cette différence représente la chaleur dégagée par la combinaison de l'éthylène avec l'hydrogène (1).

En thèse générale, lors de la saturation d'un carbure éthylénique par un autre corps, il y a dégagement de chaleur. C'est ce que l'expérience prouve immédiatement; car un tel dégagement de chaleur s'observe, lors de la combinaison de l'éthylène avec le chlore, et avec le brome. J'ai également reconnu un dégagement de chaleur très-marqué, lors de la combinaison de l'amylène avec l'acide chlorhydrique, etc.

On peut établir que les mêmes carbures se combinent à l'oxygène, par voie d'addition simple, avec un dégagement de chaleur considérable. Mais dans cette circonstance, le dégagement de chaleur ne peut pas être prouvé par une observation immédiate. Il faut recourir à notre raisonnement ordinaire, c'est-à-dire comparer les chaleurs de combustion.

On reconnaît ainsi que la transformation du gaz oléfiant en acide acétique

$$C^4H^4 + O^4 = C^4H^4O^4$$

dégage 340 000 — 210 000 = 124 000 calories;

celle de l'amylène en acide valérique

dégage.......... 147 000, etc.

Enfin, lorsque le gaz oléfiant et l'amylène se combinent avec les éléments de l'eau, pour former les alcools correspondants, il y a encore dégagement de chaleur, comme je le montrerai plus loin (p. 390).

En un mot, les carbures éthyléniques donnent lieu à des dégagements de chaleur, lorsqu'ils s'unissent avec les autres corps pour former la plupart des combinaisons carburées,

(1) *Voir*, dans la *Revue des Cours scientifiques* pour 1865, p. 624, l'étude calorifique de la réaction de l'eau sur l'iodure d'éthylène, avec formation d'hydrure : c'est la réaction la plus directe qui permette de transformer l'éthylène en hydrure d'éthylène.

c'est-à-dire qu'ils se comportent dans les réactions à la manière des corps simples eux-mêmes.

Au contraire les carbures forméniques sont comparables à des combinaisons saturées : leurs principales réactions résultent de la séparation d'une portion de leurs éléments, phénomène qui répond en général à une absorption de chaleur, toutes les fois que les éléments éliminés n'entrent pas au même moment dans une autre combinaison.

IV. — *Autres séries de carbures d'hydrogène.*

1. Les carbures $C^{2n}H^{2n}$ sont les mieux étudiés de tous, au point de vue thermochimique. Je rappellerai encore les relations générales propres aux carbures forméniques, et que je viens de signaler.

Je rappellerai également les chaleurs de combustion des carbures $C^{20}H^{16}$, soit par exemple :

Celle de l'essence de citron......	1490000
Et de l'essence de térébenthine...	1475000

Ces nombres ne diffèrent pas beaucoup de la chaleur de combustion des éléments. En effet :

$C^{20} + H^{16}$ répondent à........ 1492000.

On a exposé plus haut diverses conséquences générales qui résultent de l'étude des carbures précédents, au point de vue de l'isomérie (*voir* p. 348).

2. Les carbures appartenant aux autres familles n'ont pas été étudiés suffisamment, pour qu'il soit possible de calculer avec rigueur leur chaleur de formation. Cependant, je crois utile de donner ici quelques indications sur ce point, ne fût-ce que pour montrer l'intérêt des problèmes qui s'y rattachent.

Essayons, par exemple, de calculer la chaleur de formation de l'acétylène, C^4H^2.

On peut y parvenir, en s'appuyant sur une induction qui me paraît assez vraisemblable. On a vu que la transformation du carbure C^4H^6 (hydrure d'éthylène) dans le car-

bure C^4H^4 (éthylène), avec séparation d'hydrogène,

$$C^4H^6 = C^4H^4 + H^2,$$

paraît répondre (p. 384) à une *absorption* de chaleur de.............................. 36 000 calories; appliquons la même relation à la transformation analogue de l'éthylène, C^4H^4, en acétylène, C^4H^2,

$$C^4H^4 = C^4H^2 + H^2.$$

C^4H^4 répond à........	334000
En y ajoutant...... .	36000
On trouve...........	370000

Ce nombre serait, par hypothèse, la chaleur de combustion du système $C^4H^2 + H^2$.

De là résulte pour C^4H^2 le nombre.. *301 000 calories.

Mais la combustion des éléments, $C^4 + H^2$, produit.................................. 257 000.
Donc la formation directe de l'acétylène avec les éléments répondrait, d'après ces hypothèses, à une *absorption* de chaleur égale à.................... 44 000 calories.
Sans insister sur ce chiffre, je crois le rapprochement intéressant, surtout si l'on remarque que l'acétylène présente le caractère d'un corps incomplet ou radical, à un degré plus élevé encore que le gaz oléfiant.

3. On arrive à des résultats du même ordre, en s'appuyant sur les relations des corps homologues. Voici comment. On sait que l'on transforme un composé dans des homologues plus simples, en retranchant à ses éléments 1, 2, 3... fois C^2H^2. Or, chaque soustraction de C^2H^2 correspond à une diminution dans les chaleurs de combustion, et cette diminution est toujours, d'après les faits observés, inférieure au chiffre 163 000, lequel répond lui même aux éléments. Si donc tel ou tel corps donné présente une chaleur de combustion fort voisine de ses éléments, les homologues inférieurs de ce corps devront présenter

une chaleur de combustion qui se rapprochera de plus en plus de celle desdits éléments. En descendant dans la suite des homologues jusqu'à un terme suffisamment bas, on devra donc arriver à un corps qui possédera une chaleur de combustion plus considérable que celle des éléments.

Tel doit être le cas de la famille $C^{2n}H^{2n-4}$, qui comprend les carbures $C^{20}H^{16}$. En effet, on vient de rappeler que ces carbures ont une chaleur de combustion très-voisine des éléments : pour l'essence de citron, par exemple, les deux chiffres sont à peu près égaux. Les premiers termes de cette famille, tels que le valylène, $C^{10}H^{6}$, et les carbures inférieurs, s'ils existent, sont donc probablement formés avec absorption de chaleur. Or, ce sont encore là des corps incomplets, comparables à l'éthylène et à l'acétylène.

4. Signalons une dernière induction, tirée d'un tout autre ordre de considérations, et qui conduit à un résultat semblable à celui des inductions précédentes, pour la chaleur de combustion de la benzine et de ses homologues $C^{2n}H^{2n-6}$.

La benzine peut être changée en phénol, $C^{12}H^{6}O^{2}$,

$$C^{12}H^{6} + O^{2} = C^{12}H^{6}O^{2},$$

par des réactions comparables en principe à celles qui changent le gaz des marais en alcool méthylique,

$$C^{2}H^{4} + O^{2} = C^{2}H^{4}O^{2}.$$

Or, la chaleur dégagée dans cette dernière transformation sera déterminée un peu plus loin : elle est égale à .... 40 000 calories.

En adoptant le même chiffre, comme répondant approximativement à la métamorphose de la benzine en phénol, il suffira de l'ajouter à la chaleur de combustion du phénol .... 737000 (1), pour obtenir celle de la benzine.

---

(1) 1 gramme de phénol dégage 7842 (Favre et Silbermann). En multipliant ce nombre par 94 = 1 équiv., on trouve 737 000.

Par cette hypothèse, on trouve la chaleur de combustion de la benzine égale à .... *777 000 calories.

D'autre part, les éléments, $C^{12} + H^{6}$, répondent à.... 771000

Il résulterait de là que la benzine, c'est-à-dire le premier terme connu de la série $C^{2n}H^{2n-6}$, posséderait une chaleur de combustion à peu près égale à celle de ses éléments. Au contraire, ses homologues inférieurs, s'ils existent, seraient formés avec absorption de chaleur.

5. Les indications que je viens de développer s'accordent parfaitement avec le caractère chimique des diverses familles de carbures d'hydrogène; elles rendent compte des difficultés que l'on a rencontrées, toutes les fois que l'on a cherché à préparer les premiers termes des familles homologues. En effet, ces termes doivent être ordinairement peu stables, s'il est vrai que leur décomposition en éléments dégage de la chaleur. Les résultats fournis par l'étude de ces premiers termes, dans les familles où ils ont pu être obtenus, confirment de tout point les inductions précédentes; car je montrerai bientôt que l'acide formique, l'alcool méthylique, l'acide cyanhydrique, le cyanogène, sont formés réellement avec absorption de chaleur.

6. Il est digne de remarque que cet excès dans la chaleur de combustion des carbures et des corps peu hydrogénés se retrouve jusqu'à un certain point dans le charbon lui-même. On sait en effet que le charbon possède une chaleur de combustion plus grande que celle du carbone pur, graphite ou diamant (1). S'il en est ainsi, c'est sans doute parce que le charbon retient quelque chose de la structure des composés organiques formés avec absorption de chaleur (sucre, amidon, carbures), dont ce charbon dérive. Son apparence physique tend déjà à le faire penser, et son étude thermochimique vient à l'appui de cette opinion.

---

(1) *Voir* p. 359.

§ III. — Formation des alcools.

J'ai donné deux méthodes générales de formation.

1° La première consiste à fixer sur les hydrogènes carbonés une molécule d'eau :

$$C^4H^4 + H^2O^2 = C^4H^6O^2.$$

2° La seconde consiste à remplacer l'hydrogène par les éléments de l'eau :

$$C^2H^4 + H^2O^2 - H^2 = C^2H^4O^2,$$

équation qui revient à cette autré encore plus simple :

$$C^2H^4 + O^2 = C^2H^4O^2.$$

Voyons quels phénomènes calorifiques répondent à ces deux méthodes générales.

I. — *Méthode d'hydratation.*

1° Soit l'éthylène, C^4H^4 : proposons-nous de le transformer en alcool.

Première marche. — Notre système initial sera

$$C^4H^4 + H^2O^2 + O^{12};$$

par sa combustion, il formera

$$2C^2O^4 + 3H^2O^2,$$

en dégageant .... 334000 calories.

Deuxième marche. — Combinons l'eau et l'éthylène, de façon à obtenir l'alcool

$$C^4H^4 + H^2O^2 = C^4H^6O^2.$$

puis brûlons l'alcool par l'oxygène.

La combustion de l'alcool exige la même quantité d'oxygène, O^{12}, que celle du système initial et fournit les mêmes

produits

$$2\,C^2O^4 + 3\,H^2O^2,$$

en dégageant........................ 321000 calories (1).

Différence : 13000 calories.

Telle est la quantité de chaleur *dégagée,* lors de la combinaison du gaz oléfiant avec l'eau, en admettant l'exactitude des données expérimentales précédentes, c'est-à-dire des chaleurs de combustion.

En examinant les phénomènes de plus près, et en se plaçant dans des conditions comparables pour tous les corps, c'est-à-dire en ramenant ceux-ci à l'état gazeux, on arrive à un résultat identique avec le précédent. Pour le prouver, il suffit de déterminer les quantités de chaleur nécessaires pour porter de 0 à 200 degrés les divers corps qui interviennent dans la réaction (2).

L'eau, H^2O^2, de 0 à 200 degrés, sous la pression $0^m,760$, absorbe..............	12300 calories.
le gaz oléfiant, C^4H^4..................	2400 »
	14700 »

Or l'alcool, pour passer de 0 à 200 degrés sous la pression $0^m,760$, absorbe précisément..... 14700 calories.

Le terme U — V, c'est-à-dire la variation des chaleurs de combinaison (*voir* p. 304), est donc nul; en d'autres termes, la chaleur de formation de l'alcool, déterminée à 200 degrés, se trouve identique avec la même chaleur déterminée à zéro. C'est là un résultat très-important à noter. On aurait pu croire, en effet, que l'on trouverait en plus, à la température ordinaire, la chaleur due à la liquéfaction du gaz oléfiant.

---

(1) *Voir* p. 343.

(2) Ce calcul a été effectué à l'aide des données de M. Regnault, relatives aux chaleurs spécifiques des corps sous forme liquide et gazeuse, et aux chaleurs de vaporisation.

Pour expliquer plus simplement ce qui arrive dans cette circonstance, il suffit de remarquer que le volume des composants qui deviennent gazeux, en passant de 0 à 200 degrés, est précisément égal au volume du composé transformé en gaz (1).

Au contraire, si l'on pouvait opérer la combinaison de l'eau et du gaz oléfiant à — 100 degrés, on trouverait une différence, due à la liquéfaction du gaz oléfiant : la chaleur dégagée dans la formation de l'alcool se réduirait ainsi à 5000 calories environ.

Entre + 78 degrés, point d'ébullition de l'alcool, et + 100 degrés, point d'ébullition de l'eau, la chaleur dégagée dans la formation de l'alcool se réduirait également à 3000 calories, par suite d'une cause opposée : la vaporisation de l'alcool. Si la pression différait de $0^m,760$, ce nombre, ou un nombre très-voisin, se rapporterait toujours à l'intervalle compris entre les points d'ébullition de l'eau et de l'alcool.

Ces mêmes nombres, c'est-à-dire, à 0° ou à 200°. 13000
entre 80 et 100 degrés........................ 3000
et à — 100°.................................. 5000
représentent la chaleur *absorbée*, lorsque l'alcool se décompose réciproquement en eau et gaz oléfiant.

Envisageons maintenant la formation de l'alcool depuis les éléments

$$C^4 + H^6 + O^2 = C^4H^6O^2.$$

Cette formation répond, à la température ordinaire, à un dégagement de...................... 74000 calories. Au-dessus de 80 degrés (2), c'est-à-dire l'alcool étant ramené à l'état gazeux, sa formation avec les éléments répond à un

---

(1) *Voir* p. 311.

(2) De 0 à 80 degrés, $C^4 + H^6 + O^2$ absorbent 2200 et $C^4H^6O^2$ 12 200, d'après les données de M. Regnault. On a donc U — V = — 10 000.

dégagement de...................... 64000 calories.
Ces chiffres ne diffèrent pas beaucoup de ceux qui répondent à la combinaison de la même quantité d'oxygène, O^2, avec l'hydrogène, H^2; d'où il résulte que la formation de l'alcool avec le système eau, carbone et hydrogène,

$$C^4 + H^4 + H^2O^2,$$

répond à un phénomène calorifique à peu près négligeable.

Nous examinerons plus loin (p. 399) la formation de l'alcool dans la fermentation alcoolique.

2° Voici un autre exemple de la méthode d'hydratation, appliquée à l'alcool amylique :

$$C^{10}H^{10} + H^2O^2 = C^{10}H^{12}O^2.$$

$C^{10}H^{12}O^2$ dégage 788000 calories (1) } chaleur dégagée : 16000.
$C^{10}H^{10}$ » 804000 »

A 200 degrés, la chaleur dégagée serait environ de 22000 calories.

En formant l'alcool amylique avec les éléments

$$C^{10} + H^{12} + O^2 = C^{10}H^{12}O^2,$$

on trouve un dégagement de 96000 calories, à la température ordinaire.

Enfin le système eau, carbone et hydrogène,

$$C^{10} + H^{10} + H^2 + O^2,$$

en devenant alcool amylique, $C^{10}H^{12}O^2$, dégage 27000 calories.

La formation des alcools précédents, par l'hydratation des carbures, donne donc lieu à un dégagement de chaleur sensible. Quant à la valeur absolue de ce dégagement, elle ne doit pas être regardée comme très-bien fixée, parce qu'elle résulte de la différence entre deux nombres voisins

(1) *Voir* p. 343.

l'un de l'autre, et qui ne sont connus chacun qu'avec un certain degré d'approximation.

La même remarque critique s'applique *à fortiori* au rapprochement suivant, que je signale pour ne rien omettre. Il s'agit de l'alcool éthalique,

$$C^{32}H^{32} + H^2O^2 = C^{32}H^{34}O^2.$$

$C^{32}H^{34}O^2$ dégage 2565000 calories (1).
$C^{32}H^{32}$ » 2490000 »

Il y aurait donc ici une *absorption* de chaleur égale à 75000 calories, c'est-à-dire un phénomène inverse de ceux qui sont relatifs aux deux autres alcools.

En formant l'alcool éthalique avec les éléments

$$C^{32} + H^{34} + O^2,$$

on trouve un dégagement de 112000 calories.

Enfin le système $C^{32} + H^{32} + H^2O^2$, en devenant $C^{32}H^{34}O^2$, dégage 43000 calories.

Il ne faut pas oublier que, parmi les alcools précédents, un seul a été obtenu réellement par l'hydratation presque directe du carbure correspondant : c'est l'alcool ordinaire. Les autres alcools cités peuvent cependant être formés à l'aide des carbures dénommés; mais on n'y parvient qu'en suivant un cercle de réactions assez compliqué (2); tandis que les méthodes les plus directes d'hydratation fournissent des alcools isomériques. Sans m'arrêter à ces derniers, je crois devoir ajouter que leur faible stabilité indique que leur formation au moyen des carbures d'hydrogène doit répondre à des dégagements de chaleur presque nuls, sinon négatifs.

En résumé, la formation des alcools ordinaire et amylique, par l'hydratation des carbures d'hydrogène, et la décomposition réciproque des mêmes alcools, en carbures et

(1) *Voir* p. 343.

(2) *Voir mes Leçons sur les Méthodes générales de synthèse*, p. 137.

en eau, répondent à des phénomènes calorifiques peu tranchés : l'alcool et le carbure correspondant ont à peu près la même énergie calorifique.

II. — *Méthode d'oxydation.*

1. Examinons maintenant l'autre méthode générale de synthèse des alcools.

Parmi les alcools obtenus par oxydation, nous prendrons comme exemple l'alcool méthylique, le seul, du reste, pour lequel on possède toutes les données nécessaires.

On calcule la chaleur de formation de cet alcool, en considérant le système initial

$$C^2H^4 + O^8,$$

et le système final

$$C^2O^4 + 2\,H^2O^2,$$

et en passant par la réaction intermédiaire

$$C^2H^4 + O^2 = C^2H^4O^2.$$

Or le gaz de marais dégage, en brûlant. 210000 calor. (1); l'alcool méthylique.................. 170000 (2).

Il y a donc eu, lors de la formation de ce dernier corps, un dégagement de chaleur égal à...... 40000 calories.

Ce résultat s'accorde parfaitement avec la thèse générale que toute oxydation dégage de la chaleur. La même quantité d'oxygène dégagerait, en s'unissant avec l'hydrogène .... 69000 calories.
A 200 degrés, la chaleur dégagée par la formation de l'alcool méthylique est égale seulement à.... 31000 calories (3).

Nous pouvons encore envisager cette même formation d'alcool méthylique depuis les éléments :

$$C^2 + H^4 + O^2 = C^2H^4O^2.$$

---

(1) *Voir* p. 367.

(2) *Voir* p. 343.

(3) En la calculant avec les données physiques de M. Regnault.

Elle répond alors, à la température ordinaire, à un dégagement de 62000 calories.

Ce nombre mérite d'être remarqué, parce qu'il ne diffère pas beaucoup de celui qui répond à l'union de la même quantité d'oxygène, O^2, avec l'hydrogène, H^2; remarque analogue à celle que nous avons faite pour la formation de l'alcool ordinaire avec les éléments.

Enfin, la formation de l'alcool méthylique avec le système suivant (carbone, hydrogène et eau),

$$C^2 + H^2 + H^2O^2 = C^2H^4O^2,$$

donnerait lieu, à zéro degré, à une *absorption* de 7000 calories (1); à 200 degrés, l'absorption serait sensiblement la même.

Ainsi la formation de l'alcool méthylique, à partir de l'eau, du carbone et de l'hydrogène, répond à une absorption de chaleur, c'est-à-dire à un phénomène opposé à celui qui peut être reconnu dans la formation analogue des alcools ordinaire et amylique. C'est un nouvel exemple du contraste qui existe si souvent entre les propriétés calorifiques des premiers termes des familles homologues et celles des termes consécutifs.

Terminons cette étude de la formation de l'alcool méthylique par une dernière remarque, destinée à établir une relation entre les deux méthodes générales de synthèse des alcools. Nous avons montré que la quantité de chaleur dégagée (ou absorbée) dans la déshydratation des alcools est relativement faible : il résulte de là que la quantité de chaleur dégagée dans la formation des alcools par oxydation ne doit pas s'écarter beaucoup de la différence qui existe, entre la chaleur de formation de l'eau par les éléments (69000), et la chaleur de formation des carbures forméniques par les carbures éthyléniques et l'hydrogène.

---

(1) *Voir* ce qui a été dit p. 383, relativement à l'existence du méthylène.

Pour démontrer cette relation approximative, il suffit d'envisager la suite des changements équivalents que voici, et les quantités de chaleur correspondantes à chacun d'eux :

$$C^4H^4 + H^2 + O^2 = C^4H^6 + O^2 = C^4H^6O^2 = C^4H^4 + H^2O^2.$$

2. En généralisant les observations relatives à l'alcool méthylique, en tant que formé par le gaz des marais et l'oxygène, on est conduit à penser que la production des alcools par l'oxydation des carbures doit donner lieu, dans tous les cas, à un dégagement de chaleur.

Ce résultat s'applique probablement au glycol :

$$C^4H^6 + O^4 = C^4H^6O^4,$$

à la glycérine :

$$C^6H^8 + O^6 = C^6H^8O^6;$$

et aux exemples analogues ; mais les observations manquent pour le démontrer.

3. Au contraire, nous pouvons vérifier l'exactitude de cette induction dans la formation d'un alcool hexatomique, la glucose, si nous regardons ce corps comme formé au moyen du caproylène, $C^{12}H^{12}$, et de l'oxygène :

$$C^{12}H^{12} + 6O^2 = C^{12}H^{12}O^{12}.$$

En effet, la chaleur de combustion du carbure peut être calculée comme voisine du chiffre suivant :

$$804000 + 157000 = {}^*961000.$$

Quant à celle de la glucose, on peut également la calculer approximativement, en se fondant sur les considérations que voici.

D'après une observation de M. Dubrunfaut (1), la quantité de chaleur dégagée dans la fermentation alcoolique du sucre de canne est égale à la huitième partie environ de la chaleur fournie par la combustion du carbone contenu dans le sucre. En transportant ce chiffre à la glucose,

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XLII, p. 945 (1856).

ce qui ne doit pas entraîner d'erreur bien notable, eu égard à l'ordre des grandeurs que nous envisageons, on trouve, pour la quantité de chaleur dégagée dans la fermentation de $C^{12}H^{12}O^{12}$ .... 71000 calories.

Pour obtenir la chaleur de combustion de la glucose, $C^{12}H^{12}O^{12}$, il suffira d'ajouter ce chiffre à la chaleur dégagée dans la combustion de 2 équivalents d'alcool, en admettant d'ailleurs comme exacte l'équation suivante :

$$C^{12}H^{12}O^{12} = 2\,C^4H^6O^2 + 2\,C^2O^4.$$

On trouve ainsi $642000 + 71000 = 713000$ calories.

Ce calcul suppose, il est vrai, que la fermentation du sucre produit uniquement de l'alcool et de l'acide carbonique; tandis qu'en réalité 5 pour 100 environ du poids du sucre se transforment en produits accessoires, tels que la glycérine et l'acide succinique. Mais la différence due à cette cause doit être très-faible et implique d'ailleurs des compensations. Aussi le nombre 713000 peut être regardé comme approximatif.

Ceci posé, la quantité de chaleur dégagée par le fait de la transformation du carbure, $C^{12}H^{12}$, en glucose, $C^{12}H^{12}O^{12}$, sera égale à

$$961000 - 713000 = 248000.$$

Ce chiffre répond à $6O^2$, fixé sur un carbure avec production d'un alcool hexatomique. Il est égal à 6×41000, c'est-à-dire qu'il représente sensiblement six fois la quantité de chaleur qui répond à O^2, fixé sur un carbure, tel que le gaz des marais, pour former un alcool monoatomique, tel que l'alcool méthylique.

On voit que la formation du sucre, au moyen d'un carbure d'hydrogène, paraît rentrer dans la loi générale des alcools.

Quant à la formation de cet alcool polyatomique, soit au moyen des éléments, soit à l'aide de divers systèmes de composés binaires, je l'étudierai spécialement dans mon

Mémoire sur les réactions endothermiques et exothermiques (1).

Je me bornerai à rappeler ici les faits suivants relatifs aux quantités de chaleur dégagées dans les fermentations :

1° La fermentation alcoolique, laquelle a pour effet principal de décomposer le sucre en alcool et acide carbonique, donne lieu, comme on le sait de temps immémorial, à un dégagement de chaleur. Je viens de prouver que ce dégagement est de 71000 calories environ.

2° La fermentation lactique dégage également une quantité de chaleur considérable, comme M. Gélis m'a dit l'avoir observé, dans les conditions de la fabrication industrielle du lactate de chaux.

3° Enfin, la fermentation butyrique, envisagée relativement à la glucose,

$$C^{12}H^{12}O^{12} = C^8H^8O^4 + 2\,C^2O^4 + 2\,H^2,$$

dégage........................... 78000 calories.

C'est-à-dire à peu près la même quantité de chaleur que la fermentation alcoolique.

Je reviendrai ailleurs sur les conséquences de ces faits et sur les nouvelles analogies qu'ils établissent entre les fermentations et les actions de contact.

§ IV. — Formation des aldéhydes.

Que la transformation des alcools en aldéhydes par oxydation donne lieu à un dégagement de chaleur, c'est ce que l'observation confirme chaque jour; mais je ne connais qu'une seule mesure précise, qui soit applicable à cette réaction. L'acétone représente l'aldéhyde de l'alcool propylique d'hydratation (2),

$$C^6H^8O^2 + O^2 = C^6H^6O^2 + H^2O^2.$$

Or la combustion du deuxième système, c'est-à-dire de l'acé-

(1) Voir *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LX, p. 31 (1865).

(2) Voir mes *Leçons sur les Méthodes générales de synthèse*, p. 482.

tone, produit.................. 424000 calories (1),
celle du premier doit produire.... *478000 »

La chaleur dégagée dans la transformation de cet alcool en aldéhyde serait donc égale à...... 54000 calories; nombre inférieur d'un quart à la quantité de chaleur dégagée par la formation de la même quantité d'eau avec l'hydrogène libre.

La réaction inverse (changement d'acétone par hydrogénation en alcool propylique d'hydratation),

$$C^6H^6O^2 + H^2 = C^6H^8O^2,$$

dégagera environ 17000 calories.

Il me paraît probable que la transformation de l'alcool ordinaire en aldéhyde, $C^4H^4O^2$, doit donner lieu à un dégagement de chaleur très-voisin du nombre précédent, soit.................................... 54000;
Non-seulement l'induction précédente conduit à admettre ce nombre pour représenter la quantité de chaleur dégagée par la fixation de 2 équivalents d'oxygène, O^2, sur l'alcool; mais encore ce même nombre est sensiblement la moitié de celui qui répond réellement à la fixation de 4 équivalents d'oxygène, O^4, sur ce même alcool.......... 111000.

La concordance de ces deux inductions, dont l'origine est tout à fait indépendante, donne une grande force à l'opinion que j'énonce ici.

§ V. — Formation des acides.

Passons en revue les principales réactions applicables à la formation des acides organiques, c'est-à-dire leur formation :

1° Par l'oxydation des alcools;

2° Par la fixation de l'oxyde de carbone sur les alcools;

3° Par la fixation de l'acide carbonique sur les carbures d'hydrogène;

4° Enfin par l'union des éléments eux-mêmes.

---

(1) *Voir* p. 374.

1° *Oxydation des alcools.*

Acides à 4 équivalents d'oxygène. — Soit d'abord la formation des acides à 4 équivalents d'oxygène,

$$C^{2n}H^{2n}O^4.$$

Acide formique, avec l'alcool méthylique,

$$C^2H^4O^2 + O^4 = C^2H^2O^4 + H^2O^2,$$

La chaleur dégagée égale..................	74000 cal.
Acide acétique, $C^4H^4O^4$, avec l'alcool éthylique..	111000
Acide valérique, $C^{10}H^{10}O^4$, avec l'alcool amylique.	131000
Acide margarique, $C^{32}H^{32}O^4$, avec l'alcool éthalique.	180000

Ainsi le même poids d'oxygène, O^4, dégage, avec l'alcool méthylique, moitié moins de chaleur qu'avec l'hydrogène (138000);

Avec l'alcool amylique, à peu près la même quantité qu'avec l'hydrogène;

Avec l'alcool éthalique, un tiers en plus.

Cet accroissement progressif dans les quantités de chaleur dégagées, lors de la transformation des acides en alcools, est fort remarquable. Il est la conséquence de cette autre relation, en vertu de laquelle les alcools homologues offrent une différence à peu près constante entre leurs chaleurs de combustion; tandis que la différence entre les chaleurs de combustion va en croissant, à mesure que l'on s'élève dans la suite des acides homologues (1). On voit que la gradation des propriétés suit une loi tout à fait distincte, dans les deux familles homologues des alcools et des acides.

Examinons de plus près cette divergence. Nous remarquerons d'abord que la différence presque constante qui existe entre les chaleurs de combustion des alcools homologues est, en moyenne, de 157000, c'est-à-dire voisine de la

(1) *Voir* p. 344.

chaleur de combustion (163 000) des éléments $C^2 + H^2$.

Au contraire, dans la série des acides homologues, une différence moyenne exprimée par ce nombre existe seulement pour les acides gras proprement dits et à équivalent élevé, c'est-à-dire à partir des acides butyrique et valérique; tandis que les acides gras à équivalent plus faible offrent une différence moindre. Entre l'acide acétique, $C^4H^4O^4$, et l'acide formique, $C^2H^2O^4$, la différence des chaleurs de combustion égale............ 114000; entre l'acide butyrique, $C^8H^8O^4$, et l'acide acétique, $C^4H^4O^4$, la différence homologue est égale à ..... 2×143000; tandis qu'entre l'acide butyrique, $C^8H^8O^4$, et l'acide valérique, $C^{10}H^{10}O^4$, elle atteint................ 160000; enfin elle demeure voisine de ce chiffre entre l'acide valérique et l'acide margarique, $C^{32}H^{32}O^4$.

Il y a donc quelque chose de particulier dans la constitution des premiers termes de la famille des acides $C^{2n}H^{2n}O^4$: ces premiers acides dégagent moins de chaleur que les autres, en étant formés au moyen des alcools correspondants, c'est-à-dire qu'ils retiennent en quelque sorte une portion plus considérable de l'énergie calorifique des alcools dont ils dérivent.

On peut dire encore que, si l'on envisage les premiers termes de cette famille, et si l'on passe d'un homologue à l'homologue inférieur, par la combustion des éléments $C^2 + H^2$, il arrive qu'une portion considérable de la chaleur que cette dernière combustion devrait produire demeure en quelque sorte emmagasinée dans le nouveau composé. En termes plus corrects, cette chaleur est employée à effectuer un travail spécial, nécessaire pour donner de la stabilité au nouveau composé. Cette famille de composés ne prend, à proprement parler, toute la plénitude de ses caractères qu'à partir du quatrième échelon, c'est-à-dire de l'acide butyrique.

Les considérations que je viens de développer sont conformes avec les résultats auxquels nous sommes arrivés pré-

cédemment, en étudiant les chaleurs de combustion des premiers termes homologues parmi les carbures d'hydrogène. J'ajouterai que nous en trouverons plus loin la justification dans les propriétés exceptionnelles de l'acide formique.

Acides à 8 *équivalents d'oxygène.* — Une oxydation plus profonde des alcools engendre les acides à 8 équivalents d'oxygène,

$$C^{2n}H^{2n-2}O^8.$$

Nous ne possédons ici de données expérimentales que pour le premier terme, l'acide oxalique, $C^4H^2O^8$ (1).

La formation de cet acide au moyen de l'alcool

$$C^4H^6O^2 + O^{10} = C^4H^2O^8 + 2H^2O^2,$$

dégage

$$321000 - 54000 = 267000.$$

J'ai déjà fait remarquer (p. 335) que ce chiffre indique, pour O^2 consommé .... 53 000 calories; nombre qui diffère peu de .... 55 000 » chiffre obtenu dans l'oxydation qui produit l'acide acétique. On peut mettre ce rapprochement sous une forme complétement symétrique, en le rapportant à l'oxydation du carbure forménique :

Premier terme. Acide acétique :

$$C^4H^8 + O^6 = C^4H^4O^4 + H^2O^2,$$

dégage........ *157000.

Deuxième terme. Acide oxalique :

$$C^4H^8 + 2O^8 = C^4H^2O^8 + 2H^2O^2,$$

dégage *313000, c'est-à-dire 156500 × 2.

On voit que les deux réactions successives et symé-

(1) La chaleur de combustion de cet acide dissous est égale à 60300 (Favre) pour 1 équiv. = 90 grammes. En retranchant la chaleur absorbée dans la dissolution de cet acide, c'est-à-dire 6000 calories, on trouve 54 000 pour la combustion de l'acide solide.

triques, qui donnent naissance, au moyen du même carbure forménique, l'une à l'acide acétique, l'autre à l'acide oxalique, paraissent dégager la même quantité de chaleur.

2° *Fixation de l'oxyde de carbone sur les alcools.*

Examinons maintenant la méthode générale de formation des acides organiques au moyen de l'oxyde de carbone (1) :

$$C^2O^2 + C^{2n}H^{2n+2}O^2 = C^{2n+2}H^{2n+2}O^4.$$

1. *Acide formique.*

$$H^2O^2 + C^2O^2 = C^2H^2O^4.$$

Dans cette réaction, à la température ordinaire, il y a absorption de

$$96000 - 69000 = 27000 \text{ calories.}$$

Ce chiffre restera à peu près le même à 200 degrés.

Ces nombres répondent à une réaction théorique. Mais la synthèse effective peut être réalisée, à l'aide de l'oxyde de carbone, agissant directement sur une solution de soude, ou de carbonate de soude, ou même de bicarbonate de soude, ou de bicarbonate de chaux, comme je l'ai reconnu par mes expériences. A la température ordinaire, la réaction a lieu peu à peu entre l'oxyde de carbone et ces divers corps ; elle s'accomplit dans l'espace de quelques mois avec les alcalis caustiques. Elle est beaucoup plus lente encore avec les carbonates et surtout les bicarbonates.

Quelle est la quantité de chaleur réellement absorbée dans ces circonstances expérimentales? C'est ce qu'il est facile de déterminer. Soit, par exemple, la synthèse du formiate de soude, au moyen de l'oxyde de carbone et de la dissolution de soude caustique. On évalue le phénomène calorifique correspondant, en s'appuyant sur le chiffre de la réaction théorique, donné plus haut, et en retranchant les

(1) Voir *Leçons sur les Méthodes générales de synthèse*, p. 428.

quantités de chaleur qui se dégagent, lorsque l'acide formique monohydraté se change en formiate de soude dissous.

Or, pour résoudre en sens inverse le formiate de soude en acide formique et en soude dissous, il faudrait effectuer un travail mesuré par 13300 calories (1). Il faudrait ensuite séparer l'acide formique de sa dissolution, ce qui répond à un travail relativement peu considérable; car l'expérience montre que la dissolution de cet acide dans l'eau ne produit pas beaucoup de chaleur. En négligeant ce dernier travail, on voit que la quantité de chaleur *absorbée*, par le fait de la combinaison de l'oxyde de carbone avec la soude, peut être regardée comme voisine de.... 13000 calories. C'est là un exemple remarquable d'une absorption de chaleur, produite par le fait d'une synthèse directe et sans produits accessoires :

$$C^2O^2 + NaO, HO = C^2HNaO^4.$$

Les quantités de chaleur absorbées dans la réaction de l'oxyde de carbone sur le carbonate de soude et sur le bicarbonate de soude sont plus considérables encore. En effet, dans cette circonstance, la soude est déjà saturée, et il faut décomposer le sel préexistant, pour donner naissance au formiate de soude : cette dernière décomposition répond à une absorption de chaleur. En d'autres termes, il faut ajouter au chiffre ci-dessus (relatif au formiate de soude), celui qui représente le travail nécessaire pour décomposer le carbonate, ou le bicarbonate de soude dissous, en alcali caustique et en acide carbonique. Or, ce travail répond, pour le carbonate de soude à.............. 13400 calories environ, et pour le bicarbonate de soude à...... 17000 environ. La chaleur absorbée dans la réaction de l'oxyde de carbone sur le carbonate de soude est donc voisine de.... 26500. La chaleur absorbée dans la réaction de l'oxyde de carbone

(1) C'est la chaleur dégagée par la formation d'un équivalent de formiate de soude dissous, au moyen des composants dissous.

sur le bicarbonate, s'élève environ à. 30000 calories (1).

J'ai cru devoir m'étendre sur ces résultats, en raison des propriétés exceptionnelles que le mode de formation de l'acide formique communique à ce composé (2), et surtout en raison du rôle que ce corps me paraît jouer dans la synthèse, soit naturelle, soit artificielle, des composés organiques.

2. *Acide acétique.*

$$C^2H^4O^2 + C^2O^2 = C^4H^4O^4.$$

Chaleur dégagée...... 29000.

Dans les conditions les plus ordinaires sur lesquelles on puisse se fonder pour réaliser expérimentalement cette synthèse, le dégagement de chaleur représente le résultat total des réactions effectives suivantes :

1° Transformation de l'alcool méthylique en éther iodhydrique :

$$C^2H^4O^2 + HI = C^2H^3I + H^2O^2.$$

2° Action de l'éther iodhydrique sur le cyanure de potassium :

$$C^2H^3I + K(C^2Az) = C^2H^3(C^2Az) + KI.$$

3° Décomposition de l'éther méthylcyanhydrique par la potasse :

$$C^2H^3(C^2Az) + (KO, HO) + H^2O^2 = C^4H^3KO^4 + AzH^3.$$

4° Enfin décomposition de l'acétate de potasse par un acide.

---

(1) Ces chiffres sont calculés en supposant que l'acide carbonique reprenne l'état gazeux. S'il demeure dissous dans l'eau, la formation du formiate, au moyen du bicarbonate, absorbe environ........................ 22000.
Au moyen du carbonate neutre, on obtiendra à peu près la même quantité, ou plus exactement.................................. 23000,
parce que, dans cette dernière circonstance, l'acide carbonique, au lieu de se dégager, se combine avec l'excès du carbonate alcalin en formant un bicarbonate. Or la formation de 1 équivalent de ce sel, par la réaction de l'acide gazeux sur le sel neutre, dégage.................................. 3500.

(2) Voir *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LIX, p. 616, 817, 861 et 901 (1864).

3. *Acide valérianique.*

$$C^8H^{10}O^2 + C^2O^2 = C^{10}H^{10}O^4.$$

Chaleur dégagée....... *43000

En appliquant la même réaction à la formation des acides homologues dont l'équivalent est plus élevé, je pense que le nombre 43 000 ne doit varier que faiblement, parce que la différence moyenne entre les chaleurs de combustion des acides homologues devient sensiblement la même que celle qui existe entre les alcools correspondants.

Il y a un contraste remarquable entre la formation de l'acide acétique, au moyen de l'oxyde de carbone, et celle de l'acide formique; puisque la première formation répond à un dégagement de chaleur, et la seconde à une absorption. Le même contraste existe entre l'acide formique et les acides supérieurs. Le premier terme de la série est donc formé avec absorption de chaleur, et les autres avec dégagement de chaleur, conformément aux notions que j'ai développées à diverses reprises.

3° *Fixation de l'acide carbonique sur les carbures d'hydrogène.*

Soit la synthèse des acides organiques, au moyen de l'acide carbonique (1)

$$C^2O^4 + C^{2n}H^{2n+2} = C^{2n+2}H^{2n+2}O^4.$$

1. *Acide formique.*

$$H^2 + C^2O^4 = C^2H^2O^4.$$

Chaleur *absorbée*..... 96000 — 69000 = 27000.

A 200 degrés, température à laquelle tous les corps qui concourent à la réaction sont gazeux, la chaleur absorbée s'élèverait à environ 35 000 calories.

Telle est précisément la quantité de chaleur qui se dé-

(1) Voir *Leçons sur les Méthodes générales de synthèse*, p. 452.

gage, lorsque l'acide formique se décompose vers 250 degrés en acide carbonique et hydrogène (1), sous l'influence de la mousse de platine.

2. *Acide acétique.*

$$C^2H^4 + C^2O^4 = C^4H^4O^4.$$

Chaleur dégagée : sensiblement nulle à la température ordinaire.

A 200 degrés, cette réaction correspond à une *absorption* de 8000 calories environ, en raison de l'état gazeux de l'acide acétique.

Ces quantités de chaleur, de même que les quantités relatives à l'oxyde de carbone, paraissent changer de signe pour les acides plus condensés, comme le montrent les résultats suivants.

3. *Acide valérique.*

$$C^8H^{10} + C^2O^4 = C^{10}H^{10}O^4$$

Chaleur dégagée.... .. *18000.

Le dernier chiffre doit se retrouver approximativement dans la formation des acides à équivalents plus élevés, parce que la différence moyenne entre les chaleurs de combustion des acides homologues tend à devenir la même que celle qui existe entre les carbures homologues correspondants.

Ainsi, dans la série des acides gras, le premier terme, et même le second, doivent être regardés comme formés avec absorption de chaleur, aux dépens de l'acide carbonique et des carbures forméniques ; tandis que la formation des termes suivants répond à un dégagement de chaleur. Une telle relation est du même ordre que celles qui s'observent en général dans l'étude des termes les plus simples des séries organiques.

Ces divers résultats s'appliquent également, mais en sens inverse, à la réaction réciproque, c'est-à-dire à la régénération des carbures d'hydrogène et de l'acide carbonique,

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LIX, p. 861 et 901 (1864).

aux dépens des acides précédents. Cette régénération doit donc être accompagnée par

Un dégagement de chaleur, lorsqu'elle s'effectue avec l'acide formique, résultat confirmé par mes expériences ;

Un dégagement de chaleur, avec l'acide acétique gazeux et avec les acétates (*voir* p. 372);

Une absorption probable de chaleur, avec l'acide valérique et les acides homologues supérieurs.

Les relations précédentes méritent une attention particulière, car elles coïncident avec une opposition analogue, dans la manifestation directe des réactions correspondantes des divers acides gras.

On sait en effet que les formiates, en présence d'un excès d'alcali, se dédoublent presque entièrement en hydrogène et carbonate ;

De même les acétates, en gaz des marais et carbonate ;

Au contraire les butyrates, valérates, etc., ne donnent pas lieu à un dédoublement aussi net, c'est-à-dire capable de fournir comme produit principal le carbure homologue du formène. Dans la décomposition de ces derniers sels, le carbure forménique, $C^{2n}H^{2n+2}$, se trouve remplacé par toute une série de carbures éthyléniques, $C^{2n}H^{2n}$.

Cette différence dans la marche des décompositions réelles est probablement due aux mêmes causes qui changent le signe des quantités de chaleur mises en jeu dans les réactions théoriques.

4. Jusqu'ici nous avons parlé seulement des acides qui renferment 4 équivalents d'oxygène, O^4 ; mais la formation des acides qui en renferment 8, 12, etc., rentre dans les mêmes formules générales de réaction. En effet, on peut également obtenir expérimentalement ces acides

1° Par l'oxydation des alcools polyatomiques :

$$C^4H^6O^4 + O^8 = C^4H^2O^8 + 2H^2O^2;$$

2° Par la fixation indirecte de 2, 3, etc., équivalents

d'oxyde de carbone sur les alcools polyatomiques :

$$C^6H^8O^6 + 3C^2O^2 = C^{12}H^8O^{12};$$

3° Par la fixation indirecte de 2, 3, etc., équivalents d'acide carbonique sur les carbures d'hydrogène :

$$C^2H^4 + 2C^2O^4 = C^6H^4O^8.$$

Parmi ces réactions, la seule que nous puissions discuter, au point de vue thermochimique et avec les données actuelles, se rapporte à la troisième catégorie ; encore concerne-t-elle un cas spécial, la formation des acides à 8 équivalents d'oxygène, et particulièrement la formation du premier terme de cette famille, c'est-à-dire d'un corps probablement exceptionnel. Il s'agit de l'acide oxalique.

On peut dériver ce corps de l'hydrogène et de l'acide carbonique :

$$H^2 + 2C^2O^4 = C^4H^2O^8.$$

Cette combinaison dégagerait . . 69000 — 54000 = 15000.

A 200 degrés, la quantité de chaleur dégagée dans la réaction devrait être diminuée de la chaleur absorbée par la fusion et par la vaporisation de l'acide oxalique, en supposant que ce corps puisse exister à l'état gazeux, à cette température : elle se réduirait probablement alors à un chiffre à peu près nul (1).

La décomposition de l'oxalate de soude, par l'hydrate de soude, en carbonate de soude et hydrogène :

$$C^4Na^2O^8 + (2NaO, HO) = 2(C^2O^4, Na^2O^2) + H^2,$$

doit répondre à un dégagement voisin de. 40000 calories.

---

(1) La chaleur absorbée dans la dissolution de 1 équivalent d'acide oxalique, $C^4H^2O^8$, est égale à 6000 calories ; en admettant le même chiffre pour la chaleur de fusion, et le chiffre 9000 pour la chaleur de vaporisation, on arrive à compenser exactement la chaleur dégagée par la réaction que j'ai signalée dans le texte.

L'existence de l'acide oxalique sous forme gazeuse n'est d'ailleurs pas douteuse, puisqu'on peut distiller partiellement cet acide. A une température inférieure à 100 degrés, j'ai même observé que l'acide déshydraté se sublime sans aucune altération.

Ce chiffre est supérieur au précédent, à cause de la saturation de 2 équivalents d'alcali caustique.

La formation des acides à 8 équivalents d'oxygène peut encore être rapportée à celle des acides à 4 équivalents, par une addition indirecte d'acide carbonique :

$$C^4H^4O^4 + C^2O^4 = C^6H^4O^8.$$

Mais le seul cas de ce genre que l'on puisse calculer, au point de vue thermochimique, se rapporte à des corps anormaux : c'est la réaction qui permet de dériver l'acide oxalique de l'acide formique :

$$C^2H^2O^4 + C^2O^4 = C^4H^2O^8.$$

La chaleur dégagée... .. 94000 — 54000 = 40000 ;

quantité qui ne changerait pas notablement, si l'on rapportait théoriquement la réaction à l'état gazeux.

La même quantité de chaleur est absorbée, lorsque l'acide oxalique se décompose en acide carbonique et acide formique.

Enfin la décomposition de l'acide oxalique en acide carbonique, eau et oxyde de carbone :

$$C^4H^2O^8 = C^2O^4 + C^2O^2 + H^2O^2,$$

répond à une absorption de.. . 15000 calories,

et cette quantité ne changerait pas notablement, si l'on rapportait entièrement la réaction à l'état gazeux.

4° *Formation des acides avec les éléments.*

Examinons maintenant la formation des acides organiques à partir des éléments.

1. *Acide formique.*

La réaction

$$C^2 + H^2 + O^4 = C^2H^2O^4$$

répond à un dégagement de............... 67000 calories.
A 200 degrés, l'acide étant gazeux, on trouverait 59000 environ.

2. *Acide acétique.*

$$C^4 + H^4 + O^4 = C^4H^4O^4.$$

A o degré, dégagement de.... 116 000 calories.
A 200 degrés, dégagement de... 118 000 »

3. *Acide valérique.*

$$C^{10} + H^{10} + O^4 = C^{10}H^{10}O^4.$$

Chaleur dégagée........ 158 000.

4. *Acide margarique.*

$$C^{32} + H^{32} + O^4 = C^{32}H^{32}O^4.$$

Chaleur dégagée...... 223 000.

On voit que le dégagement de chaleur s'accroît avec la condensation; ce qui est conforme aux relations générales fournies par l'étude des carbures d'hydrogène.

Mais, dans la formation des acides homologues, l'accroissement de la chaleur dégagée n'est pas proportionnel à la condensation du carbone (*voir* p. 402); car il va en diminuant, pour C^2H^2 fixé, depuis 49000 (acide acétique — acide formique), jusqu'à 14000 (acide valérique — acide acétique), et jusqu'à 6000 (acide margarique — acide valérique).

Soient maintenant les acides à 8 équivalents d'oxygène. On peut citer seulement l'exemple suivant :

5. *Acide oxalique.*

$$C^4 + H^2 + O^8 = C^4H^2O^8.$$

Chaleur dégagée....... 203 000.

Ici O^8 fixé sur $(C^4 + H^2)$, pour former un acide bibasique, dégage presque le double de O^4 fixé sur $(C^4 + H^4)$, pour former un acide monobasique.

§ VI. — **Formation des éthers.**

J'examinerai successivement :

1° La formation des éthers composés, c'est-à-dire celle des éthers obtenus par l'union des acides avec les alcools;

2° La formation des corps gras neutres, c'est-à-dire celle des éthers à base de glycérine;

3° La formation des éthers mixtes, c'est-à-dire celle des éthers formés par l'association de deux alcools.

I. — *Éthers composés proprement dits.*

Nous envisagerons séparément la formation des éthers qui dérivent des acides minéraux énergiques et celle des éthers qui dérivent des acides organiques. Cette distinction est justifiée au point de vue thermochimique, parce qu'en général la formation des premiers répond à un dégagement de chaleur, et celle des seconds, à une absorption de chaleur.

Éthers minéraux. — Passons en revue l'éther chlorhydrique, l'éther nitrique et l'acide éthylsulfurique.

1. Dans la formation expérimentale de l'éther chlorhydrique, il y a un dégagement de chaleur considérable. A la vérité, le phénomène se complique de la chaleur dégagée par la simple dissolution de l'acide chlorhydrique gazeux, lorsqu'on opère avec l'acide pris sous cette forme. Mais on peut opérer également avec les dissolutions aqueuses concentrées des acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique : le mélange de ces acides et de l'alcool donne lieu à un dégagement de chaleur considérable. La grandeur de cette quantité de chaleur est telle, qu'elle dépasse toute hypothèse possible sur la différence qui existe, entre la chaleur produite par la dissolution de ces acides dans l'eau, et la chaleur produite par leur dissolution dans cette même eau additionnée d'alcool.

2. Les phénomènes sont plus nets avec l'acide nitrique. En effet, lors de la préparation de l'éther nitrique, par l'alcool et l'acide nitrique monohydraté (1), le mélange ne

(1) Additionné d'un peu d'urée, pour éviter la formation des produits nitreux (procédé Millon).

2. *Acide acétique.*

$$C^4 + H^4 + O^4 = C^4H^4O^4.$$

A 0 degré, dégagement de.... 116

A 200 degrés, dégagement de ... 118

3. *Acide valérique.*

$$C^{10} + H^{10} + O^4 = C^{10}H$$

Chaleur dégagée.....

4. *Acide margarique.*

$$C^{32} + H^{32} + O^4$$

Chaleur dégagée

On voit que le dégagem
condensation ; ce qui est
fournies par l'étude des

Mais, dans la forme
sement de la chaleur
condensation du c
nuant, pour C^2H
formique), jusq ... ends par là
et jusqu'à 60 ... ntité de chaleur en

Soient m ... , ce qui revient au même,

On peut c ... autres acides de leurs combinai-
... gement de chaleur ; les acides miné-

5. *A* ... , dis-je, donnent lieu à un dégagement
... aleur, lorsqu'ils s'unissent avec l'alcool pour
... s éthers.

... *es organiques.* — Venons aux acides organiques : ce
... nous allons en dire s'applique aussi probablement aux
... des minéraux faibles.

On peut observer deux phases dans la réaction des acides organiques sur l'alcool, savoir :

1° Le mélange des deux corps, lequel est immédiat ;

2° Leur combinaison, laquelle s'opère seulement avec le concours du temps.

ment où l'on opère le mélange de l'alcool avec
nique, solide ou liquide, il se produit d'ordi-
absorption de chaleur. Voici des exemples
latifs aux acides liquides, les seuls pour
le cette nature mérite d'être justifiée.
t effet avec l'alcool et l'acide acé-
connu avec l'alcool et l'acide bu-
ide formique donne lieu à un
r. Quelle que soit l'explica-
it les regarder comme dus
t physique, plutôt que
véritable.
se développe et la
on l'abandonne à
sible de l'étudier
nomènes calorifiques
e la nécessité de recourir
tion, suivant notre artifice ordi-

les principes que j'ai développés, la chaleur
ation d'un éther est égale à la différence entre la
somme des chaleurs de combustion de l'acide et de l'alcool,
et la chaleur de combustion de l'éther lui-même.

Cette comparaison, exécutée sur les nombres que l'expérience a fournis, donne lieu à divers ordres de considérations, suivant l'ordre de grandeur des quantités de chaleur sur lesquelles on raisonne. — Dans une première approximation, on peut négliger toute différence qui ne dépasse pas 3 ou 4 centièmes des quantités totales ; tandis que, dans une seconde approximation, on établit la discussion sur de telles différences.

1° En les négligeant d'abord, on reconnaît à première vue que la chaleur de combustion d'un éther diffère à peine de la somme des chaleurs de combustion de l'acide et de l'alcool générateur.

tarde pas à entrer de lui-même en ébullition : l'éther nitrique distille, par le seul effet de la chaleur dégagée dans la combinaison. Comme ce dégagement de chaleur n'est pas immédiatement consécutif au simple mélange, on doit l'attribuer surtout à la combinaison.

3. L'acide sulfurique et l'alcool donnent également lieu à un dégagement de chaleur considérable, par leur action réciproque. Mais ici encore il y a lieu de distinguer la chaleur produite par le simple mélange des deux liquides, sans formation d'acide éthylsulfurique, et la chaleur produite par la combinaison. Or, l'expérience prouve, d'une part,

Que, lorsqu'on opère le mélange des deux corps, la température d'une même masse, versée dans un même vase, peut s'élever diversement, suivant la manière dont le mélange est opéré ; et, d'autre part,

Que cette élévation inégale de température est corrélative avec la proportion d'acide éthylsulfurique formé.

Ainsi les acides minéraux énergiques, j'entends par là ceux qui dégagent la plus grande quantité de chaleur en s'unissant à une même base, ou, ce qui revient au même, les acides qui déplacent les autres acides de leurs combinaisons salines avec dégagement de chaleur ; les acides minéraux énergiques, dis-je, donnent lieu à un dégagement notable de chaleur, lorsqu'ils s'unissent avec l'alcool pour former des éthers.

Éthers organiques. — Venons aux acides organiques : ce que nous allons en dire s'applique aussi probablement aux acides minéraux faibles.

On peut observer deux phases dans la réaction des acides organiques sur l'alcool, savoir :

1° Le mélange des deux corps, lequel est immédiat ;

2° Leur combinaison, laquelle s'opère seulement avec le concours du temps.

1° Au moment où l'on opère le mélange de l'alcool avec un acide organique, solide ou liquide, il se produit d'ordinaire une légère absorption de chaleur. Voici des exemples de ce phénomène, relatifs aux acides liquides, les seuls pour lesquels une action de cette nature mérite d'être justifiée. M. Favre a observé cet effet avec l'alcool et l'acide acétique. Je l'ai également reconnu avec l'alcool et l'acide butyrique. Au contraire, l'acide formique donne lieu à un certain dégagement de chaleur. Quelle que soit l'explication de ces phénomènes, on doit les regarder comme dus à des changements d'arrangement physique, plutôt que produits par une réaction chimique véritable.

2° Cependant la réaction chimique se développe et la combinaison s'effectue peu à peu. Mais si on l'abandonne à elle-même, elle est si lente, qu'il est impossible de l'étudier directement au point de vue des phénomènes calorifiques qu'elle produit. De là résulte la nécessité de recourir aux chaleurs de combustion, suivant notre artifice ordinaire.

Or, d'après les principes que j'ai développés, la chaleur de formation d'un éther est égale à la différence entre la somme des chaleurs de combustion de l'acide et de l'alcool, et la chaleur de combustion de l'éther lui-même.

Cette comparaison, exécutée sur les nombres que l'expérience a fournis, donne lieu à divers ordres de considérations, suivant l'ordre de grandeur des quantités de chaleur sur lesquelles on raisonne. — Dans une première approximation, on peut négliger toute différence qui ne dépasse pas 3 ou 4 centièmes des quantités totales ; tandis que, dans une seconde approximation, on établit la discussion sur de telles différences.

1° En les négligeant d'abord, on reconnaît à première vue que la chaleur de combustion d'un éther diffère à peine de la somme des chaleurs de combustion de l'acide et de l'alcool générateur.

Ainsi :

L'éther butyrique $C^4H^4(C^8H^8O^4)$		823000
L'alcool	321000	
L'acide butyrique.........	497000	
	818000	818000
L'éther acétique $C^4H^4(C^4H^4O^4)$...........		554000
L'alcool	321000	
L'acide acétique...........	210000	
	531000	531000

et de même des autres.

Tous ces nombres se rapportent à la température de o degré.

Si l'on envisageait la même réaction, c'est-à-dire la formation des éthers, en raisonnant sur les corps gazeux,

$$C^4H^6O^2 + C^8H^8O^4 = C^4H^4(C^8H^8O^4) + H^2O^2,$$

les différences précédentes demeureraient à peu près les mêmes (*voir* p. 311); parce que le volume des corps liquides qui se changent en gaz est le même dans le système initial (acide et alcool) et dans le système final (éther et eau). Dans tous les cas, il est facile de voir que la différence entre la chaleur de combustion d'un éther et celle de ses composants est faible et dépasse à peine les limites d'erreurs des expériences relatives à la chaleur de combustion elle-même.

Ainsi la formation d'un éther organique ne donne lieu qu'à des phénomènes calorifiques peu marqués.

Ce résultat pouvait être prévu, car toutes les propriétés physiques qui dépendent des masses relatives des corps combinés se conservent sans changement notable dans l'éthérification. J'ai déjà insisté, il y a dix ans, sur ces relations (1). Bornons-nous à rappeler ici la suivante qui est plus sensible en quelque sorte que les autres : les volumes

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVIII, p. 323-347 (1856).

réunis des corps réagissants sont sensiblement égaux à la somme des volumes des corps résultants :

$$\text{Acide} + \text{alcool} - \text{eau} = \text{éther}.$$
$$v + v' - v'' = V.$$

2° Nous allons maintenant chercher à préciser davantage la formation des éthers organiques, en tenant compte des différences que nous avons négligées d'abord. Nous trouvons ainsi que les chaleurs de combustion de *tous les éthers observés*, à l'exception des éthers formiques, sont un peu plus grandes que la somme des chaleurs de combustion de l'alcool et de l'acide générateur. Voici les faits :

		Différences.
Éther méthylacétique $C^2H^2(C^4H^4O^4)$	395000	15000
Alcool méthylique et acide acétique......	380000	
Éther acétique $C^4H^4(C^4H^4O^4)$.............	554000	23000
Alcool et acide acétique	531000	
Éther méthylbutyrique $C^2H^2(C^8H^8O^4)$.....	694000	27000
Alcool et acide......................	667000	
Éther butyrique $C^4H^4(C^8H^8O^4)$	823000	5000
Alcool et acide butyrique...............	818000	
Éther méthylvalérique $C^2H^2(C^{10}H^{10}O^4)$....	856000	23000
Alcool méthylique et acide valérique......	827000	
Éther valérique $C^4H^4(C^{10}H^{10}O^4)$..........	1018000	40000
Alcool et acide valérique...............	978000	
Éther amylacétique $C^{10}H^{10}(C^4H^4O^4)$.......	1036000	40000
Alcool amylique et acide acétique........	998000	
Éther amylvalérique $C^{10}H^{10}(C^{10}H^{10}O^4)$......	1469000	24000
Alcool amylique et acide valérique.......	1445000	
Éther éthalmargarique (1) $C^{32}H^{32}(C^{32}H^{32}O^4)$.	4964000	14000
Alcool éthalique et acide margarique......	4950000	

On voit que les différences s'élèvent jusqu'à $\frac{1}{25}$ de la

(1) J'admets que la chaleur de combustion de cet éther est égale à celle du blanc de baleine, dont il forme la masse principale.

quantité totale. S'il s'agissait seulement de deux ou trois exemples isolés, il ne serait guère permis d'en tirer une conclusion assurée. Mais toutes les différences sont ici dans le même sens; ce qui ne permet guère de les attribuer à des erreurs d'expérience. Leur existence constante tend à établir qu'il y a travail négatif, c'est-à-dire *absorption de chaleur,* lors de la transformation du système initial : alcool et acide (1), dans le système final : éther et eau, pris sous sa forme actuelle. Ce travail négatif aurait lieu, comme pour la formation de l'acide formique au moyen de l'oxyde de carbone et de la potasse, dans le cas d'une réaction directe, effectuée à la température ordinaire et avec le concours du temps.

Le travail négatif que l'on observe dans la formation des éthers doit-il être attribué à la combinaison atomique, ou bien aux changements physiques qui surviennent dans l'état d'agrégation des molécules? Pour décider complétement cette question, il faudrait pouvoir opérer sur les corps réduits à l'état gazeux parfait. Mais dans l'état présent de nos connaissances, la seconde opinion me paraît la plus vraisemblable. Elle est d'ailleurs appuyée par cette circonstance, que le simple mélange de la plupart des acides organiques avec les alcools produit une légère absorption de chaleur, comme si le travail de la combinaison commençait déjà à s'opérer lors du simple mélange. Au contraire, le mélange des éthers avec l'eau dégage de la chaleur, d'après mes expériences sur plusieurs d'entre eux (formique, acétique, méthylformique), ce qui vient encore à l'appui des remarques précédentes.

Je ne dois pas dissimuler que ces diverses observations rencontrent une exception remarquable dans l'étude des

---

(1) On doit entendre par là seulement les acides gras, $C^{2n}H^{2n}O^{4}$, à partir de l'acide acétique; les autres séries d'acides n'ont donné lieu jusqu'ici à aucune observation thermochimique.

éthers formiques; mais cette exception me semble confirmer la règle, en raison des caractères singuliers de l'acide qui la présente. Les éthers formiques ont en effet une chaleur de combustion inférieure à celle de leurs composants :

		Excès.
Éther méthylformique $C^2H^2[C^2H^2O^4]$.....	252000	14000
Alcool méthylique et acide formique.....	266000	
Éther formique $C^4H^4[C^2H^2O^4]$..........	391000	26000
Alcool et acide formique................	417000	

La formation de ces éthers paraît donc être accompagnée par un dégagement de chaleur.

A la vérité les nombres donnés par les expériences précédentes, le second surtout, sont évidemment trop forts; car il résulterait de ce dernier chiffre que la décomposition de l'éther formique par la potasse doit être accompagnée par une absorption de chaleur; tandis que l'observation directe de cette réaction, laquelle s'effectue dans un temps très-court, m'a démontré qu'il y avait au contraire dégagement de chaleur.

Quoi qu'il en soit, les éthers formiques semblent faire exception à la loi générale. Mais ces éthers renferment un acide anormal, l'acide formique, dont la formation au moyen de l'oxyde de carbone correspond à une absorption de 27000 calories (*voir* p. 404); tandis que celle de l'acide acétique et des autres acides homologues, au moyen du même oxyde de carbone, répond au contraire à un dégagement de chaleur. En raison de cette circonstance, on ne doit pas être surpris de voir que la formation des éthers formiques est accompagnée de phénomènes spéciaux : le dégagement de chaleur observé répond sans doute à quelque travail intérieur, qui tendrait à rapprocher leur état moléculaire de celui des autres éthers analogues.

Mais revenons à des considérations plus générales. Nous avons établi que la formation des éthers minéraux et celle

des éthers organiques répondent en général à des phénomènes calorifiques contraires. A cette opposition correspondent nécessairement des différences analogues dans le travail nécessaire pour décomposer les deux classes d'éthers. L'expérience confirme cette induction.

En effet, le dédoublement régulier des éthers nitriques, chlorhydriques, sulfuriques des divers alcools, est souvent plus difficile à réaliser que celui des éthers formés par l'union des acides acétique, butyrique, stéarique, etc., avec les mêmes alcools.

Ce n'est pas tout : la décomposition des éthers minéraux donne lieu parfois à des produits différents de ceux que fournissent les éthers organiques. Les premiers forment, par exemple, un éther simple ou un carbure, au lieu d'un alcool, sous l'influence des alcalis; ils fournissent un alcali alcoolique, tel que l'éthylammine, au lieu d'un amide, sous l'influence de l'ammoniaque, etc.

Voici encore un autre fait général qui vient s'ajouter aux précédents, pour établir une différence entre les réactions des éthers minéraux et celle des éthers organiques. J'ai montré que l'équilibre d'éthérification est représenté sensiblement par les mêmes limites pour les divers alcools et les divers acides organiques (1). Les limites sont déterminées principalement par le rapport des équivalents des corps réagissants, c'est-à-dire de l'acide, de l'alcool et de l'eau, cette dernière étant préexistante ou produite dans la réaction. Au contraire, j'ai observé (2) que ces limites sont fort différentes pour les acides minéraux et pour les acides organiques, employés en proportions équivalentes.

Les conditions thermochimiques différentes qui répondent à ces deux classes de combinaisons éthérées me semblent également concourir à l'explication d'un phénomène

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVIII, p. 254 (1863).

(2) Expériences inédites.

jusqu'ici fort difficile à comprendre, je veux parler du rôle singulier des acides minéraux, en tant que propres à favoriser par leur présence l'éthérification des acides organiques.

Il est probable que cette même opposition thermochimique joue un rôle dans l'interprétation de la réaction suivante. On sait qu'il y a production des éthers organiques, avec mise en liberté d'acide chlorhydrique, dans la réaction des chlorures acides sur l'alcool; c'est-à-dire que l'acide organique naissant s'éthérifie de préférence à l'acide minéral, qui prend naissance simultanément.

Les deux réactions générales d'éthérification que je viens de rappeler sont bien connues, et elles se rattachent évidemment à une même cause. Or cette cause me semble liée aux phénomènes thermochimiques qui accompagnent la formation des deux classes d'éthers. En effet, dans les diverses conditions que je viens de rappeler, on voit se produire d'abord et de préférence l'éther organique, celui dont la formation répond au moindre dégagement de chaleur, c'est-à-dire au moindre changement dans l'état moléculaire des composés initiaux (1).

II. — *Corps gras neutres* (*éthers glycériques*).

Pour compléter ces résultats, il serait nécessaire de présenter des données analogues sur les corps gras neutres, en tant que formés par l'union de la glycérine avec les acides gras. Ces données ont une grande importance, au point de vue de la physiologie animale. Nous allons essayer de les calculer, en partant de la seule donnée qui soit applicable à la question, nous voulons dire la chaleur de combustion de l'huile d'olive, déterminée par Dulong.

---

(1) Cependant, sous l'influence d'un contact prolongé, le déplacement inverse peut être observé dans un certain nombre de cas, l'équilibre finissant par être déterminé en faveur de l'acide qui donne lieu au dégagement de chaleur le plus considérable.

D'après ce savant, la combustion de 1 gramme d'hu[ile] d'olive dégage 9862 calories.

Or, l'huile d'olive est constituée principalement par trioléine

$$C^{114}H^{104}O^{12} = 3C^{36}H^{34}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 3H^{2}O^{2};$$

le surplus de cette huile est formé par des glycérides an[a]logues, et dont nous pouvons négliger la différence [à] l'égard de la trioléine, dans les considérations qui vo[nt] suivre.

On peut donc admettre que la chaleur de combustion d[e] 1 équivalent de trioléine sera environ

8718000 calories.

Si nous connaissions la chaleur de combustion de l'acid[e] oléique et celle de la glycérine, nous pourrions recherche[r] immédiatement quel phénomène calorifique accompagne leur combinaison. Mais ces deux données nous manquent. Cependant nous allons tâcher d'y suppléer.

La chaleur de combustion de l'acide oléique,

$$C^{36}H^{34}O^{4},$$

diffère évidemment peu de celle de l'acide stéarique,

$$C^{36}H^{36}O^{4},$$

qui renferme 2 équivalents d'hydrogène de plus. Cette dernière étant égale à 2759000 (1), nous poserons celle de l'a-

---

(1) Un gramme d'acide stéarique dégage 9716 calories, d'après MM. Favre et Silbermann. Ce nombre est probablement trop fort (*voir* p. 344); mais toute diminution, qu'on lui ferait subir, augmenterait la valeur du terme G + C.

En calculant, par exemple, la chaleur de combustion de l'acide stéarique, d'après la loi des homologues, le poids $C^{36}H^{36}O^{4}$ produirait... 2699000; par conséquent 3 équivalents d'acide oléique.. . ... 8097000 — 3A; d'où l'on tire

$$G + C = 621000 + 3A.$$

En supposant 3 A = 120000,

$$G + C = 741000.$$

Or les raisonnements exposés dans le texte ont plus de force encore avec ce chiffre qu'avec 561000.

cide oléique égale à $2759000 - A$, ce qui fait pour 3 équivalents :

$$8277000 - 3A.$$

Retranchons ce nombre de la chaleur de combustion de la trioléine, nous aurons :

$$441000 + 3A;$$

nombre qui représente la chaleur de combustion, G, de la glycérine, accrue de la quantité de chaleur, C, absorbée dans la combinaison de la glycérine et de l'acide oléique. On a donc :

$$441000 + 3A = G + C.$$

Jusqu'ici le calcul est rigoureux. C'est pour aller plus loin qu'il faut faire une hypothèse.

Nous admettrons que l'addition de l'hydrogène, H^2, à l'acide oléique, addition nécessaire pour changer cet acide stéarique

$$C^{36}H^{34}O^4 + H^2 = C^{36}H^{36}O^4,$$

répond à un dégagement de 29000 calories : c'est la valeur moyenne déduite des réactions analogues. Dès lors nous aurons

$$A = 69000 - 29000 = 40000, \quad 3A = 120000.$$

D'où

$$G + C = 561000.$$

Pour que C fût négatif, c'est-à-dire pour que la formation des corps gras neutres répondît à un dégagement de chaleur, il faudrait donc que la chaleur de combustion de la glycérine fût plus grande que............ 561000. Or, ce nombre, même sans aucune addition, doit être regardé comme tout à fait invraisemblable.

En effet, la glycérine a pour formule $C^6H^8O^6$, et cet alcool dérive théoriquement du carbure C^6H^8, par la même réaction en vertu de laquelle l'alcool méthylique, $C^2H^4O^2$, dérive du gaz des marais, C^2H^4, cette réaction étant répétée

trois fois dans la formation de la glycérine. Or la chaleur de combustion du carbure C^6H^8 peut être calculée à 524000. Si la chaleur de combustion de la glycérine était supérieure à 561000, il en résulterait que l'addition de 6 équivalents d'oxygène au carbure d'hydrogène, pour former la glycérine, $C^6H^8O^6$, donnerait lieu à une *absorption* de chaleur supérieure à

$$561000 - 524000 = 37000 \ (1).$$

C'est là un résultat d'autant moins probable que l'addition de O^2 à C^2H^4, c'est-à-dire la réaction analogue, *dégage* 40000 calories. S'il est permis de raisonner d'après les analogies, l'addition de $3O^2$ à C^6H^8 en dégagerait environ.................................. 120000; ce qui donnerait, pour la chaleur de combustion de la glycérine, le chiffre probable de..... 400000 environ.

D'après ces rapprochements, il paraît très-vraisemblable qu'il y a :

1° Absorption de chaleur, dans la combinaison d'un acide gras et de la glycérine, avec élimination d'eau;

2° Dégagement de chaleur, dans le dédoublement réciproque d'un corps gras neutre par hydratation.

Ces résultats sont tout à fait conformes à ceux que nous avons établis tout à l'heure pour les éthers composés.

En adoptant les chiffres ci-dessus, et notamment le nombre 400000 pour représenter la chaleur de combustion de la glycérine, on trouverait que la chaleur absorbée dans la synthèse de la trioléine est égale à.......... 160000, soit 2 pour 100 de la chaleur de combustion de la trioléine (2). Ce chiffre ne s'écarte pas des analogies; car l'ab-

(1) Le chiffre 741000, signalé dans la note précédente, indiquerait une absorption supérieure à 217000.

(2) Les chiffres donnés dans les notes des pages 422 et 424, en supposant la chaleur de combustion de la glycérine = 400000, indiqueraient dans la synthèse de la trioléine une absorption de chaleur égale à... 340000 calories, soit 4 pour 100 de la chaleur de combustion de la trioléine. Ce chiffre me pa-

sorption de chaleur qui a lieu dans la formation des éthers composés, formés par les alcools ordinaires, peut s'élever jusqu'à 4 pour 100 de leur chaleur de combustion.

III. — *Éthers mixtes.*

Venons aux éthers formés par l'association de deux alcools et dont la production répond, comme celle des composés précédents, à un phénomène de déshydratation.

1. Je citerai d'abord l'éther ordinaire $C^4H^4(C^4H^6O^2)$, corps formé par la réunion de 2 équivalents d'alcool :

$$C^4H^6O^2 + C^4H^6O^2 = C^8H^{10}O^2 + H^2O^2.$$

La chaleur de combustion de l'éther, d'après les nombres de Favre et Silbermann (1), est égale à....... 668 000.

D'après ceux de Dulong (2) elle s'élève à... 698000; chiffre qui me paraît plus exact.

La moyenne que nous adopterons est...... 683000.

Soit que l'on préfère l'un ou l'autre de ces chiffres, on trouve qu'il y a absorption de chaleur, par le fait de la combinaison des deux molécules alcooliques entre elles. En effet la chaleur de combustion de l'alcool est égale à 321000; donc 2 équivalents d'alcool produisent

$$321000 \times 2 = 642000.$$

La différence entre ce nombre et la chaleur de combustion de l'éther ordinaire est...................... 41000.

On aperçoit d'avance qu'à 200 degrés, la différence entre ces chiffres doit rester à peu près la même, puisque deux liquides sont transformés en gaz, dans le système initial, aussi bien que dans le système final. Un calcul rigou-

---

rait plus voisin de la vérité. Mais j'ai donné à dessein dans le texte les chiffres les moins favorables au résultat que je voulais établir.

(1) 1 gramme produit 9028.

(2) 1 gramme produit 9431.

reux (1) indique que la quantité de chaleur absorbée à 200 degrés, par la formation de l'éther ordinaire, est moindre de 3000 calories que la quantité de chaleur absorbée à la température ordinaire.

A 200 degrés, cette quantité sera donc....... 38000.

2. J'arrive à des résultats analogues pour l'éther éthylamylique (2),

$$C^{10}H^{10}(C^4H^6O^2),$$

corps formé par la combinaison de l'alcool ordinaire et de l'alcool amylique :

$$C^4H^6O^2 + C^{10}H^{12}O^2 = C^{14}H^{16}O^2 + H^2O^2.$$

En effet, on a :

Éther éthylamylique........	1161000
Alcools composants.........	1109000
Différence...	52000

D'après ces faits, la formation des éthers mixtes, aussi bien que celle des éthers composés, paraît être accompagnée par une absorption de chaleur. Réciproquement leur dédoublement doit répondre à un dégagement de chaleur.

Ces caractères thermochimiques s'accordent fort bien avec les conditions dans lesquelles les éthers mixtes prennent naissance. On sait, en effet, que, pour les obtenir, il faut avoir recours à une double décomposition. Or dans cette circonstance, en même temps que l'éther mixte, il se produit un composé minéral complémentaire : la formation de ce dernier composé, envisagée indépendamment de l'autre phénomène, répond à un dégagement de chaleur.

(1) La chaleur absorbée physiquement par le système initial égale 29400; la chaleur absorbée par le deuxième système................. 26200; d'après les chaleurs spécifiques et les chaleurs de vaporisation données par M. Regnault : donc .... U — V = 3200

(2) J'admets que ce corps est identique avec la substance étudiée sous le nom d'éther amylique dans le travail de MM. Favre et Silbermann.

C'est évidemment cette réaction simultanée qui produit le travail nécessaire à la formation des éthers mixtes. J'attache une grande importance à cette notion générale (1).

Je pense que les mêmes résultats sont applicables aux dédoublements des saccharides par hydratation, par exemple à la transformation du sucre de canne en glucose et lévulose, à celle de l'amidon et du ligneux en glucoses, etc., etc. En effet, j'ai développé ailleurs les analogies de ces divers composés avec les éthers mixtes (2).

Quoi qu'il en soit, il résulte des développements précédents que l'eau formée dans la préparation des éthers ne résulte pas d'un phénomène d'oxydation ou de combustion, contrairement à l'opinion qui a été émise à cet égard. En effet, une semblable combustion dégagerait de la chaleur, au lieu d'en absorber.

§ VII. — Formation des amides et des composés azotés.

Deux ordres de considérations permettent d'aborder les problèmes thermochimiques relatifs à la formation des composés azotés : les unes sont relatives aux chaleurs de combustion ; les autres reposent sur la discussion de certains phénomènes qui se manifestent au moment des réactions.

I.

En ce qui concerne la chaleur de combustion des corps azotés, nous ne possédons de données précises que pour un seul corps, le cyanogène.

1. Dulong a trouvé que 1 gramme de ce corps dégage en brûlant 5195 calories ; ce qui donne pour 1 équivalent, C^4Az^2 .... 270000 calories.

---

(1) *Voir* mes *Leçons sur les Méthodes générales de synthèse*, p. 403.

(2) Voir *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. II, livre III, chapitre 3, IIIe et V^e^ sections (1860), et *Leçons sur les alcools polyatomiques*, professées devant la Société Chimique de Paris, en 1862, 2e leçon, p. 277, 285 et suivantes ; chez Hachette.

Ce nombre permet de faire des rapprochements fort intéressants sur les divers modes de formation du cyanogène, tant avec les éléments, que par la déshydratation d'un sel ammoniacal.

Commençons par les éléments.

La chaleur de combustion du carbone, C^4, est égale à 188000 calories. Comme le cyanogène, en s'unissant à la même quantité d'oxygène, pour former la même quantité d'acide carbonique, dégage 270000, il en résulte que l'union du carbone avec l'azote

$$C^4 + Az^2 = C^4Az^2$$

a *absorbé* .... 82000 calories.

Le cyanogène est donc un corps formé avec absorption de chaleur, comparable au chlorure d'azote et à l'acide formique. On sait d'ailleurs que la réunion des éléments du cyanogène n'a pas lieu directement : elle s'effectue seulement en présence du potassium, et avec formation de cyanure de potassium. Il est probable que la formation de ce dernier corps, opérée au moyen du cyanogène et du potassium, fournirait la quantité de chaleur nécessaire pour compenser l'absorption de chaleur qui vient d'être signalée.

2. Considérons maintenant le cyanogène comme un amide, c'est-à-dire comme un corps dérivé de l'oxalate d'ammoniaque par élimination d'eau :

$$C^4H^2O^8, 2AzH^3 = C^4Az^2 + 4H^2O^2,$$

Cette relation s'accorde avec la formation du cyanogène; puisque le cyanogène a été obtenu par l'action de la chaleur rouge sur l'oxalate d'ammoniaque. La même relation s'accorde également avec la métamorphose du cyanogène en acide oxalique et chlorhydrate d'ammoniaque, sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

Un tel mode de formation du cyanogène conduit à des résultats plus généraux que le précédent, et qui semblent applicables à un grand nombre d'amides. Aussi me pa-

au même système final :

1er *Procédé.*

$$C^2H^2O^4, AzH^3 + HCl = C^2H^2O^4 + AzH^3, HCl \text{ dégage } A \text{ calor.}$$

2e *Procédé.*

$$C^2H^2O^4, AzH^3 = C^2HAz + 2H^2O^2 \ldots\ldots\ldots\ldots \quad X \text{ calor.}$$
$$C^2HAz + 2H^2O^2 + HCl = C^2H^2O^4 + AzH^3, HCl. \quad B \text{ calor.}$$

D'où l'on tire :

$$A = B + X.$$

Or, $B > A$, comme il résulte de l'expérience; donc X doit être négatif.

Il y a donc absorption de chaleur lorsque le formiate d'ammoniaque se change en acide cyanhydrique par déshydratation, tous les corps étant ramenés à la température actuelle.

4. La formation de l'acide cyanhydrique, au moyen des éléments,

$$C^2 + H + Az = C^2HAz,$$

répond également à une absorption de chaleur.

Considérons, en effet, le système initial d'éléments

$$C^2 + H^5 + Az + O^9 + Az,$$

et le système final

$$C^2O^4 + 5HO + Az.$$

1er *Procédé.* — La transformation directe du système initial en

$$C^2O^4 + 5HO + Az,$$

Dégage..... 266500 calories.

d'où l'on tire :

$$X = -99000.$$

Il y a donc une *absorption* de chaleur égale à près de 100 000 calories, par le fait de la transformation de l'oxalate d'ammoniaque en eau et en cyanogène, tous les corps étant ramenés à la température ordinaire.

Réciproquement, la transformation du cyanogène et de l'eau en oxalate d'ammoniaque solide, c'est-à-dire l'hydratation du cyanogène, doit dégager 100 000 calories.

La même conclusion s'applique à la réaction réelle, c'est-à-dire à la réaction effectuée à une température à laquelle l'eau possède l'état gazeux. Bien plus, à cette température, la quantité de chaleur *absorbée* par la réaction s'accroîtra d'une quantité voisine de celle qui répond à la vaporisation de l'eau, c'est-à-dire, pour $4H^2O^2$, de 40000 calories environ.

3. On arrive à des résultats analogues, en appliquant des calculs semblables à la formation de l'acide cyanhydrique. Ce corps peut être considéré comme un amide de l'acide formique :

$$C^2H^2O^4, AzH^3 = C^2HAz + 2H^2O^2.$$

Or je vais prouver que la réaction indiquée par cette équation répond à une absorption de chaleur.

Cette conclusion résulte des faits suivants :

1° L'acide chlorhydrique transforme l'acide cyanhydrique en acide formique et chlorhydrate d'ammoniaque, avec dégagement de chaleur.

2° J'ai vérifié que ce dégagement est plus considérable que celui qu[illegible]te de la transformation du formiate d'ammoniaq[illegible] formique et chlorhydrate d'ammoniaque, par [illegible]hydrique, agissant en présence de la même qu[illegible]

Comparo[illegible] de réactions ci-dessous : elles partent du m[illegible]al de composés, pour arriver

au même système final :

1er *Procédé.*

$$C^2H^2O^4,AzH^3 + HCl = C^2H^2O^4 + AzH^3,HCl \text{ dégage A calor.}$$

2e *Procédé.*

$$C^2H^2O^4,AzH^3 = C^2HAz + 2H^2O^2 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{ X calor.}$$
$$C^2HAz + 2H^2O^2 + HCl = C^2H^2O^4 + AzH^3,HCl. \text{ B calor.}$$

D'où l'on tire :

$$A = B + X.$$

Or, $B > A$, comme il résulte de l'expérience; donc X doit être négatif.

Il y a donc absorption de chaleur lorsque le formiate d'ammoniaque se change en acide cyanhydrique par déshydratation, tous les corps étant ramenés à la température actuelle.

4. La formation de l'acide cyanhydrique, au moyen des éléments,

$$C^2 + H + Az = C^2HAz,$$

répond également à une absorption de chaleur.

Considérons, en effet, le système initial d'éléments

$$C^2 + H^5 + Az + O^9 + Az,$$

et le système final

$$C^2O^4 + 5HO + Az.$$

1er *Procédé.* — La transformation directe du système initial en

$$C^2O^4 + 5HO + Az,$$

Dégage..... 266500 calories.

d'où l'on tire :

$$X = -99000.$$

Il y a donc une *absorption* de chaleur égale à près de 100 000 calories, par le fait de la transformation de l'oxalate d'ammoniaque en eau et en cyanogène, tous les corps étant ramenés à la température ordinaire.

Réciproquement, la transformation du cyanogène et de l'eau en oxalate d'ammoniaque solide, c'est-à-dire l'hydratation du cyanogène, doit dégager 100 000 calories.

La même conclusion s'applique à la réaction réelle, c'est-à-dire à la réaction effectuée à une température à laquelle l'eau possède l'état gazeux. Bien plus, à cette température, la quantité de chaleur *absorbée* par la réaction s'accroîtra d'une quantité voisine de celle qui répond à la vaporisation de l'eau, c'est-à-dire, pour $4H^2O^2$, de 40000 calories environ.

3. On arrive à des résultats analogues, en appliquant des calculs semblables à la formation de l'acide cyanhydrique. Ce corps peut être considéré comme un amide de l'acide formique :

$$C^2H^2O^4, AzH^3 = C^2HAz + 2H^2O^2.$$

Or je vais prouver que la réaction indiquée par cette équation répond à une absorption de chaleur.

Cette conclusion résulte des faits suivants :

1° L'acide chlorhydrique transforme l'acide cyanhydrique en acide formique et chlorhydrate d'ammoniaque, avec dégagement de chaleur.

2° J'ai vérifié que ce dégagement est plus considérable que celui qu[illegible]lte de la transformation du formiate d'ammonia[illegible]e formique et chlorhydrate d'ammoniaque, pa[illegible]hydrique, agissant en présence de la même qu[illegible]

Compar[illegible]s de réactions ci-dessous : elles partent du m[illegible]tial de composés, pour arriver

au même système final :

1er *Procédé.*

$$C^2H^2O^4, AzH^3 + HCl = C^2H^2O^4 + AzH^3, HCl \text{ dégage A calor.}$$

2e *Procédé.*

$$C^2H^2O^4, AzH^3 = C^2HAz + 2H^2O^2 \ldots\ldots\ldots\ldots \text{ X calor.}$$
$$C^2HAz + 2H^2O^2 + HCl = C^2H^2O^4 + AzH^3, HCl \text{. B calor.}$$

D'où l'on tire :

$$A = B + X.$$

Or, $B > A$, comme il résulte de l'expérience; donc X doit être négatif.

Il y a donc absorption de chaleur lorsque le formiate d'ammoniaque se change en acide cyanhydrique par déshydratation, tous les corps étant ramenés à la température actuelle.

4. La formation de l'acide cyanhydrique, au moyen des éléments,

$$C^2 + H + Az = C^2HAz,$$

répond également à une absorption de chaleur.

Considérons, en effet, le système initial d'éléments

$$C^2 + H^5 + Az + O^9 + Az,$$

et le système final

$$C^2O^4 + 5HO + Az.$$

1er *Procédé.* — La transformation directe du système initial en

$$C^2O^4 + 5HO + Az,$$

Dégage..... 266500 calories.

d'où l'on tire :

$$X = -99000.$$

Il y a donc une *absorption* de chaleur égale à près de 100 000 calories, par le fait de la transformation de l'oxalate d'ammoniaque en eau et en cyanogène, tous les corps étant ramenés à la température ordinaire.

Réciproquement, la transformation du cyanogène et de l'eau en oxalate d'ammoniaque solide, c'est-à-dire l'hydratation du cyanogène, doit dégager 100 000 calories.

La même conclusion s'applique à la réaction réelle, c'est-à-dire à la réaction effectuée à une température à laquelle l'eau possède l'état gazeux. Bien plus, à cette température, la quantité de chaleur *absorbée* par la réaction s'accroîtra d'une quantité voisine de celle qui répond à la vaporisation de l'eau, c'est-à-dire, pour $4H^2O^2$, de 40000 calories environ.

3. On arrive à des résultats analogues, en appliquant des calculs semblables à la formation de l'acide cyanhydrique. Ce corps peut être considéré comme un amide de l'acide formique :

$$C^2H^2O^4, AzH^3 = C^2HAz + 2H^2O^2.$$

Or je vais prouver que la réaction indiquée par cette équation répond à une absorption de chaleur.

Cette conclusion résulte des faits suivants :

1° L'acide chlorhydrique transforme l'acide cyanhydrique en acide formique et chlorhydrate d'ammoniaque, avec dégagement de chaleur.

2° J'ai vérifié que ce dégagement est plus considérable que celui qui résulte de la transformation du formiate d'ammoniaque en acide formique et chlorhydrate d'ammoniaque, par l'acide chlorhydrique, agissant en présence de la même quantité d'eau.

Comparons les deux suites de réactions ci-dessous : elles partent du même système initial de composés, pour arriver

au même système final :

1er *Procédé.*

$$C^2H^2O^4, AzH^3 + HCl = C^2H^2O^4 + AzH^3, HCl \text{ dégage } A \text{ calor.}$$

2e *Procédé.*

$$C^2H^2O^4, AzH^3 = C^2HAz + 2H^2O^2 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \ X \text{ calor.}$$
$$C^2HAz + 2H^2O^2 + HCl = C^2H^2O^4 + AzH^3, HCl. \ B \text{ calor.}$$

D'où l'on tire :

$$A = B + X.$$

Or, $B > A$, comme il résulte de l'expérience; donc X doit être négatif.

Il y a donc absorption de chaleur lorsque le formiate d'ammoniaque se change en acide cyanhydrique par déshydratation, tous les corps étant ramenés à la température actuelle.

4. La formation de l'acide cyanhydrique, au moyen des éléments,

$$C^2 + H + Az = C^2HAz,$$

répond également à une absorption de chaleur.

Considérons, en effet, le système initial d'éléments

$$C^2 + H^5 + Az + O^9 + Az,$$

et le système final

$$C^2O^4 + 5HO + Az.$$

1er *Procédé.* — La transformation directe du système initial en

$$C^2O^4 + 5HO + Az,$$

Dégage..... 266500 calories.

2e *Procédé :*

$C^2 + H^2 + O^4 = C^2H^2O^4$ dégage	67000
$Az + H^3 = AzH^3$ (gaz)	23000
$C^2H^2O^4 + AzH^3 = C^2H^2O^4, AzH^3$ (solide) environ (1)	28000
$C^2H^2O^4, AzH^3 = C^2HAz + 2H^2O^2$	X
$C^2HAz + O^5 = C^2O^4 + HO + Az$	Y
Somme des quantités de chaleur	118000+X+Y

Les quantités de chaleurs dégagées dans les deux procédés sont égales ; on a donc :

$$X + Y = 148500.$$

Mais X est négatif, comme je viens de le prouver ;

Donc Y, c'est-à-dire la chaleur de combustion de l'acide cyanhydrique, dépasse 1485000

Or, le système des éléments de cet acide, en brûlant,

$$C^2 + H + Az + O^5 = C^2O^4 + HO + Az,$$

dégage .... 128500 calories.

En comparant ce nombre au précédent, on voit immédiatement que la quantité de chaleur *absorbée* par la formation de l'acide cyanhydrique, dans son état actuel et par suite de la réunion de ses éléments, carbone, azote et hydrogène, dépasse

$$148500 - 128500,$$

c'est-à-dire qu'elle dépasse .... 20000 calories.

L'acide cyanhydrique est donc un corps résoluble en éléments avec dégagement de chaleur.

Cette propriété s'accorde avec l'aptitude bien connue de l'acide cyanhydrique à se décomposer spontanément. Dans l'acte de cette dernière décomposition, plusieurs molécules

(1)

Chaleur dégagée dans la dissolution de $C^2H^2O^4$...	+ A
Chaleur dégagée dans la dissolution de AzH^3.....	+ 8700
Union de $C^2H^2O^4$ dissous avec AzH^3 dissous......	+ 13000
Séparation du sel sous forme solide..............	+ B

A est une petite quantité; B peut être évalué, par analogie, à 6000.

se réunissent en une seule, phénomène chimique qui est accompagné en général par un dégagement de chaleur. En admettant qu'il en soit ainsi dans le cas de l'acide cyanhydrique, la quantité de chaleur absorbée, lors de la formation par les éléments des composés condensés qui dérivent de l'acide cyanhydrique, serait moins considérable que la quantité absorbée dans la formation de l'acide cyanhydrique lui-même. Peut-être même la formation des corps condensés avec les éléments donne-t-elle lieu à un dégagement de chaleur. La formation spontanée des corps condensés s'explique donc aisément, puisque la tension moléculaire du système primitif (acide cyanhydrique), tension corrélative d'une absorption de chaleur, peut diminuer, si même elle ne disparaît entièrement, dans l'acte de la condensation qu'elle détermine (*voir* p. 352).

5. Il s'agirait maintenant de décider si la formation de l'acide cyanhydrique, au moyen du cyanogène et de l'hydrogène :

$$C^4Az^2 + H^2 = 2C^2HAz,$$

dégage ou absorbe de la chaleur.

Les données actuelles ne sont pas suffisantes pour résoudre cette question. Mais il serait facile de montrer que la quantité de chaleur ainsi dégagée, dans la formation de 1 équivalent d'acide cyanhydrique gazeux, C^2HAz, ne peut pas dépasser 12000 ou 14000 calories. Peut-être est-elle négative au même titre que celle qui répond à la formation du gaz iodhydrique avec les éléments.

6. Examinons encore la formation du cyanhydrate d'ammoniaque, par la réaction du carbone sur le gaz ammoniac :

$$C^2 + 2AzH^3 = C^2HAz, AzH^3 + H^2.$$

En brûlant les deux systèmes indiqués dans cette équation, de façon à les changer en

$$C^2O^4 + 3H^2O^2 + Az^2,$$

on trouve :

$C^2 + O^4$.......	94000	$C^2HAz + O^6$....	148500 + X′
$2AzH^3 + O^6$ ..	163000	$AzH^3 + O^3$.....	81500
		$H^2 + O^2$.......	69000
	257000		299000 + X′

Pour compléter le calcul, il faudrait connaître la quantité de chaleur dégagée par un mélange d'acide cyanhydrique et d'ammoniaque, à la température de l'expérience. Si l'on suppose cette quantité nulle, c'est-à-dire le cyanhydrate d'ammoniaque complétement dissocié à la température de l'expérience, hypothèse qui ne doit pas être éloignée de la réalité, la différence des deux sommes ci-dessus, c'est-à-dire 42000 + X′, représentera la chaleur *absorbée* dans la réaction.

Il paraît donc que cette réaction, de même que celles des pages 365 et 366, répond à une absorption de chaleur.

II.

Les corps azotés qui précèdent sont les seuls dont la formation puisse être discutée d'une manière précise et à partir des éléments; pour les autres composés azotés, nous manquons des données indispensables. Cependant il est encore possible d'établir des indications générales d'une grande importance, à l'égard d'un certain nombre d'entre eux. Examinons à ce point de vue les combinaisons nitriques et les amides.

1. Soient les composés obtenus par l'action de l'acide nitrique sur les principes organiques, c'est-à-dire

1° Les dérivés nitrés, tels que la nitro-benzine, la nitronaphtaline, etc., composés non résolubles en leurs générateurs par simple hydratation, et

2° Les éthers nitriques, tels que l'éther nitrique ordinaire, la trinitrine ou glycéride trinitrique, la poudre-co-

ton, etc., composés résolubles par hydratation dans leurs générateurs.

Quelle que soit la classe à laquelle ces corps appartiennent, on observe en général un *dégagement* de chaleur facile à constater dans la réaction qui leur donne naissance. On peut s'en assurer en étudiant avec un thermomètre l'union directe de l'acide nitrique avec la benzine, la naphtaline, l'alcool, la cellulose.

Il résulte de ces faits que la décomposition réciproque, avec fixation des éléments de l'eau, doit donner lieu à une *absorption* de chaleur.

La décomposition réciproque des dérivés nitriques en leurs générateurs, doit être soigneusement distinguée de leur destruction spontanée et souvent explosive. Cette dernière réaction contraste avec la précédente, étant accompagnée par un *dégagement* de chaleur considérable.

Mais aussi, dans cette circonstance, les générateurs primitifs ne sont pas reproduits. A leur place on obtient des composés nouveaux, formés en vertu d'une véritable combustion interne, laquelle est réalisée entre les éléments nitriques, comburants, et les éléments hydrocarbonés, combustibles. Je reviendrai sur l'étude de ces composés détonants, dans mon Mémoire sur les réactions exothermiques.

2. Les amides sont formés en général par la déshydratation des sels ammoniacaux. Or, je dis que l'on peut déterminer le signe et souvent la valeur numérique des quantités de chaleur dégagées dans cette déshydratation, en se fondant sur des considérations très-simples.

Ce sont celles que nous avons déjà invoquées, en étudiant l'acide cyanhydrique. Ainsi, par exemple, dans la réaction de l'acide chlorhydrique sur l'acide cyanhydrique, il y a production d'une quantité de chaleur plus considérable que dans la réaction du même acide sur le formiate d'ammoniaque : ce phénomène nous a conduit à conclure qu'il y avait une absorption de chaleur dans la transforma-

tion directe du formiate d'ammoniaque en acide cyanhydrique.

La même conclusion semble s'appliquer, d'après mes expériences, à l'amide formique, en tant que dérivé de l'acide formique

$$C^2H^2O^4, AzH^3 = C^2H^3AzO^2 + H^2O^2;$$

quoique les phénomènes observés dans l'action de l'acide chlorhydrique sur cet amide soient moins tranchés que dans l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide cyanhydrique. Il y a donc absorption de chaleur, par la production de l'amide formique au moyen du formiate d'ammoniaque. Il paraît en outre que la transformation ultérieure du formamide en acide cyanhydrique, c'est-à-dire en nitrile formique

$$C^2H^3AzO^2 = C^2HAz + H^2O^2,$$

donne également lieu à une absorption de chaleur.

Le raisonnement que je viens de présenter est évidemment susceptible d'une application générale. Il montre que la formation thermochimique des amides peut être étudiée, en comparant la réaction des acides, ou celle des alcalis concentrés, sur les divers amides qui dérivent d'un acide déterminé et sur les sels ammoniacaux correspondants.

En effet, en décomposant séparément le nitrile, l'amide, le sel ammoniacal par un même agent, de façon à donner naissance aux mêmes produits, et en mesurant les quantités de chaleur développées dans les réactions, on pourra décider si la formation des amides au moyen des sels ammoniacaux organiques absorbe, en général, de la chaleur, et déterminer la grandeur de cette absorption. La même méthode s'applique à la formation ultérieure des nitriles par la déshydratation des premiers amides.

On saura par là même si les réactions inverses, c'est-à-dire l'hydratation de ces mêmes amides et nitriles, dégagent de la chaleur. Les exemples précédents me portent à croire

qu'il en est ainsi dans un grand nombre de circonstances.

Un tel résultat est d'ailleurs conforme à la formation des amides par la déshydratation directe d'un sel ammoniacal, soumis à l'influence d'une élévation de température. En effet, dans la plupart des décompositions produites par une semblable élévation, on observe une absorption de chaleur.

3. En examinant de plus près la décomposition des sels ammoniacaux par la chaleur, on est conduit à un autre ordre de considérations qui peuvent être appliquées quelquefois à la solution des problèmes thermochimiques.

Dans la décomposition d'un corps quelconque, soumis à une élévation graduelle de température, deux cas peuvent se présenter, entre plusieurs autres :

1° Tantôt la décomposition, d'abord graduelle, s'accélère brusquement vers la fin et se termine avec détonation;

2° Tantôt, au contraire, la décomposition a lieu d'une manière régulière, et la température reste sensiblement constante pendant toute sa durée.

Or, les décompositions régulières sont, en général, celles qui ont lieu avec absorption de chaleur; au contraire, les décompositions explosives répondent nécessairement à un dégagement de chaleur.

Sans insister davantage, quant à présent, sur ces considérations, et sur les complications qui peuvent résulter des changements d'état des corps mis en expérience, il est permis de conclure de ce qui précède que la marche suivie par la décomposition d'un corps peut éclairer sur son mode de formation, puisque les phénomènes thermochimiques sont réciproques dans ces deux phénomènes.

Soit, par exemple, l'acétamide. Ce corps s'obtient directement, en décomposant par la chaleur l'acétate d'ammoniaque,

$$C^4H^4O^4, AzH^3 = C^4H^5AzO^2 + H^2O^2;$$

la réaction s'effectue à une température à peu près fixe et

voisine de 230 degrés. Elle répond donc à une absorption de chaleur.

Il semble qu'il y ait là une nouvelle preuve à l'appui des idées que nous développons sur la formation thermochimique des amides. Cependant, dans la circonstance actuelle, je ne dois pas taire que la preuve n'est pas aussi concluante qu'on pourrait le désirer, attendu que la réaction chimique est accompagnée par un changement d'état : un corps liquide, le sel ammoniacal, se changeant en deux composés gazeux à la température de l'expérience, phénomène qui entraîne une absorption notable de chaleur, due à des causes purement physiques.

Quoi qu'il en soit, j'ai cru devoir formuler ces divers rapprochements relatifs à la formation des amides; ils mettent en évidence, d'une part, les méthodes par lesquelles on peut calculer les dégagements ou les absorptions de chaleur produits dans les réactions, et, d'autre part, la généralité des effets calorifiques qui résultent des phénomènes d'hydratation en Chimie organique.

Nous retrouvons les mêmes effets, c'est-à-dire une absorption de chaleur, dans la formation des éthers, aussi bien que dans celle des amides. J'insiste d'autant plus, que je veux montrer dans le Mémoire suivant quelle est l'importance des considérations et des observations de cette nature, pour l'étude des phénomènes chimiques qui s'accomplissent au sein de l'organisation animale. Dès à présent il sera facile d'en pressentir tout l'intérêt, si l'on remarque que les corps azotés, de l'ordre des amides, constituent la plupart des tissus animaux; que les corps gras sont extrêmement répandus dans tous les êtres vivants; enfin que les réactions d'hydratation ne sont ni moins nombreuses ni moins importantes dans l'économie, que les réactions d'oxydation.

En terminant ce Mémoire, il me paraît nécessaire de

faire un retour sur le point de départ de mes recherches, c'est-à-dire sur les relations que je propose d'établir entre la thermochimie et la formation synthétique des principes organiques.

Parmi les propriétés des composés hydrocarbonés il en est certaines qui s'écartent de celles que l'on a coutume de rencontrer dans les substances minérales et qui semblent, à première vue, inexplicables par le jeu normal des affinités. Ces composés, en effet, jusqu'à ces dernières années, n'avaient guère pu être formés par des méthodes simples et directes, comparables à celles qui donnent naissance aux combinaisons réciproques de l'oxygène ou du chlore avec les métaux, à celles des oxydes avec les bases, etc., en Chimie minérale. Loin de là : la décomposition des composés organiques est facile et souvent presque spontanée : la variété de leurs métamorphoses atteste le peu de stabilité des arrangements moléculaires qui les caractérisent.

C'est l'existence de ces propriétés anormales qui avait fait invoquer tout d'abord l'intervention de la force vitale, pour expliquer la formation des combinaisons organiques, jusqu'au jour où la synthèse chimique est parvenue à réaliser cette formation. La synthèse de l'acétylène par l'union directe du carbone et de l'hydrogène, celle du gaz oléfiant et de l'alcool ordinaire qui en résultent; la synthèse de l'acide formique par l'union des éléments de l'eau et de l'oxyde de carbone, celle du gaz des marais et de l'alcool méthylique qui en sont la conséquence; toutes synthèses réalisées par l'union des éléments et à l'aide des agents minéraux, toutes ces synthèses, dis-je, ont ruiné les opinions anciennes sur le jeu prétendu de la force vitale, et démontré que les composés de la Chimie organique dérivent exclusivement des mêmes forces que ceux de la Chimie minérale.

Cependant il n'en demeure pas moins incontestable que les combinaisons organiques offrent dans leurs réactions, dans leurs propriétés chimiques, dans la variété et la com-

plication singulière de leurs groupements, des allures spéciales et l'indice d'une constitution en quelque sorte exceptionnelle. Leur constitution particulière se traduit en effet dans l'étude des phénomènes calorifiques qui accompagnent les réactions organiques. Ainsi nous avons vu que la formation des composés organiques, par l'union des éléments ou des principes plus simples, répond fréquemment à une absorption de chaleur; à l'inverse, leur décomposition donne souvent lieu à un dégagement de chaleur : tous phénomènes contraires à ceux qui se passent d'ordinaire dans les réactions normales de la Chimie minérale.

Ces anomalies apparentes se manifestent surtout dans les premiers termes des familles organiques, qui comprennent les carbures, les alcools, les acides. Ce sont là, par conséquent, les corps dont la synthèse doit être regardée comme la plus difficile. Mais dès qu'ils ont pu être formés, on obtient tous les autres, par une suite de réactions et de combinaisons régulières, effectuées en général avec dégagement de chaleur et conformément aux lois ordinaires.

Pour mettre ces relations fondamentales dans tout leur jour, je vais rappeler comment on peut former régulièrement tous les composés organiques, en prenant comme générateurs, non les éléments, non l'eau et l'acide carbonique, mais un premier composé du même ordre que les autres principes organiques, à savoir l'acide formique. A partir de cet acide, tous les autres principes, carbures, acides, alcools et éthers, peuvent être composés avec dégagement de chaleur, c'est-à-dire en vertu d'un travail positif des affinités.

En effet, nous avons établi comment la production soit théorique, soit expérimentale, du gaz des marais, C^2H^4, au moyen de l'acide formique, répond à un dégagement de chaleur considérable (1).

---

(1) *Voir* p. 371.

Nous avons donné la même démonstration pour la production du gaz oléfiant, C^4H^4, et plus généralement des carbures $C^{2n}H^{2n}$, en tant que produits par la condensation du gaz des marais naissant, et au moyen de ce même acide formique (1).

L'union des carbures éthyléniques, $C^{2n}H^{2n}$, avec l'hydrogène, engendre les carbures forméniques, $C^{2n}H^{2n+2}$, toujours avec dégagement de chaleur (2).

Voilà donc les principaux carbures d'hydrogène formés par suite d'un travail positif et d'un dégagement de chaleur, à partir de l'acide formique.

Il est facile d'aller plus loin : au moyen des carbures forméniques et éthyléniques, on forme également les alcools avec dégagement de chaleur (3).

Enfin les alcools s'oxydent, et ils produisent successivement les aldéhydes et les acides, toujours avec dégagement de chaleur (4).

La marche que nous avons suivie, en prenant l'acide formique comme point de départ de nos synthèses, n'est donc pas arbitraire, puisque ce point de départ permet de réaliser la formation de l'ensemble des composés organiques, en vertu d'un travail positif des affinités.

Non-seulement on peut concevoir ainsi le développement de la synthèse artificielle; mais il en est de même de la synthèse végétale. En effet, j'ai montré (5) que ce mécanisme de formation graduelle, à partir d'une origine analogue ou identique à l'acide formique, semble exister également dans les formations naturelles.

Toutes les anomalies calorifiques que présente la consti-

---

(1) *Voir* p. 379.

(2) *Voir* p. 384.

(3) *Voir* p. 390 et 395.

(4) *Voir* p. 399 et 401.

(5) *Leçons sur les Méthodes générales de synthèse*, p. 180.

tution des principes organiques peuvent être reportées sur leur premier générateur, c'est-à-dire sur l'acide formique. En raison de cette circonstance, l'absorption de chaleur qui se produit dans la synthèse directe de cet acide, au moyen de l'oxyde de carbone et des alcalis, me paraît d'une extrême importance. Elle suffit en effet pour rendre compte de la constitution singulière des principes organiques, sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir d'autres forces que les affinités chimiques.

RECHERCHES DE THERMOCHIMIE.

TROISIÈME MÉMOIRE.

SUR LA CHALEUR ANIMALE;

PAR M. BERTHELOT.

Les animaux sont le siége d'une multitude de phénomènes chimiques : ils absorbent continuellement de l'oxygène, ils consomment des aliments; d'autre part, ils rejettent au dehors de l'acide carbonique, de l'eau et divers produits excrémentitiels. De tels effets représentent les deux termes extrêmes et opposés de toute une série de métamorphoses chimiques, accomplies dans les tissus des animaux, en partie aux dépens des matières ingérées, en partie aux dépens des tissus eux-mêmes. Or, ces métamorphoses chimiques répondent à certains effets calorifiques, et plus généralement à de certains travaux moléculaires.

Que ce travail moléculaire des affinités chimiques soit corrélatif avec la somme des travaux extérieurs, accomplis par l'animal, et des travaux moléculaires, représentés par la chaleur que ce même animal produit, c'est ce qui est aujourd'hui généralement admis en principe. Mais pour préciser davantage cette relation, et pour en faire l'application aux divers actes physiologiques, il faudrait connaître le

détail exact des réactions qui se succèdent dans le corps des animaux, et des quantités de chaleur correspondantes. Jusqu'ici on s'était borné à traiter le problème, comme s'il s'agissait simplement d'une oxydation effectuée sur les éléments mêmes des principes organiques.

En comparant l'oxygène absorbé avec l'acide carbonique éliminé, on en déduit, à l'exemple de Lavoisier, le poids du carbone brûlé (équivalent à l'acide carbonique) et celui de l'hydrogène brûlé (équivalent à l'excès d'oxygène); on calcule alors la chaleur produite, en supposant que la production de l'acide carbonique et celle de l'eau ont dégagé la même quantité de chaleur que si elles avaient eu lieu au moyen du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène libres. On a trouvé ainsi (1) une quantité de chaleur égale aux neuf dixièmes environ de la chaleur réellement cédée par l'animal au calorimètre; résultat suffisant pour montrer que la chaleur animale dépend des réactions chimiques effectuées dans les tissus, mais qui ne peut être regardé comme la démonstration d'une équivalence rigoureuse. D'ailleurs l'écart deviendrait plus grand, si l'on tenait compte des travaux extérieurs accomplis par l'animal.

Examinons de plus près les bases de ce calcul. Il part d'une hypothèse inexacte.

En effet, les animaux ne brûlent pas du carbone libre et de l'hydrogène libre; ils introduisent dans leur corps des aliments, c'est-à-dire des principes organiques très-divers, et dans lesquels l'état de combinaison des éléments est très-avancé. D'autre part, les animaux rejettent non-seulement de l'acide carbonique, mais aussi de l'eau, de l'urée et d'autres produits excrémentitiels très-complexes.

Dès lors il faudrait tenir compte, pour calculer la chaleur animale, de l'état réel des corps introduits et des corps

(1) *De la Chaleur produite par les êtres vivants*, par Gavarret, p. 221 (1855).

rejetés; car c'est la relation chimique entre ces deux ordres de principes qui détermine la quantité de chaleur produite (en supposant d'ailleurs l'état initial et l'état final de l'être vivant identiques).

Les données contenues dans le Mémoire qui précède permettent de traiter le problème d'une manière plus précise. Je vais chercher à les utiliser, en m'attachant surtout au point de vue chimique; j'espère que des savants plus compétents sauront faire l'application de ces nouvelles données aux phénomènes physiologiques eux-mêmes.

J'examinerai successivement quels effets calorifiques produit :

§ I. La fixation de l'oxygène sur divers principes organiques;

§ II. La production de l'acide carbonique, par oxydation;

§ III. La production de l'eau, par oxydation;

§ IV. La production de l'acide carbonique, par dédoublement;

§ V. La production d'un volume d'acide carbonique égal au volume de l'oxygène absorbé;

§ VI. Je comparerai ensuite ces résultats avec ceux qui résultent des calculs ordinaires relatifs à la chaleur animale;

§ VII. Enfin j'étudierai les effets dus à la productionde l'eau, par dédoublement ou par combinaison de deux principes organiques, et à la fixation réciproque de l'eau sur les principes organiques.

Les sources de chaleur IV et VII ont été jusqu'ici formellement méconnues (1).

§ I. — Fixation de l'oxygène.

On doit distinguer, d'une part :

Les *oxydations exercées par l'oxygène déjà combiné*,

---

(1) *Voir* l'ouvrage cité à la page précédente, p. 280.

Et les *oxydations exercées par l'oxygène libre;*

D'autre part, les *oxydations complètes*, c'est-à-dire qui fournissent uniquement de l'eau et de l'acide carbonique, et les *oxydations incomplètes*.

I. — *Oxydations indirectes.*

Les oxydations exercées par l'oxygène déjà combiné ne dégagent pas la même quantité de chaleur que les oxydation par l'oxygène libre (1); la différence est égale à la chaleur dégagée (ou absorbée) lors de la première combinaison.

Ce résultat s'applique immédiatement à la chaleur animale. En effet, les oxydations s'effectuent dans l'épaisseur des tissus, à l'aide de l'oxygène fixé à l'avance sur les globules du sang. Elles produisent donc en moins toute la chaleur déjà dégagée au moment où l'oxygène a été fixé sur les globules.

Cette dernière quantité est probablement voisine de celle qui répondrait à la liquéfaction de l'oxygène, c'est-à-dire que sa valeur la plus probable peut être évaluée, pour $O^4 = 32$ grammes, à 8 ou 10000 calories (2), soit un neuvième de la chaleur dégagée par la combustion du carbone au moyen de la même quantité d'oxygène, ou un quatorzième de la chaleur de combustion de l'hydrogène, ou bien encore un dixième de la chaleur de combustion des acides gras. Telles sont les quantités de chaleur qui doivent se produire en moins dans l'oxydation effectuée au sein des tissus.

A la vérité, la chaleur dégagée au moment de la fixation de l'oxygène sur les globules se retrouve dans l'évaluation totale de la chaleur animale, puisque cette première fixa-

---

(1) *Voir* p. 296.

(2) Valeur moyenne des chaleurs de liquéfaction correspondantes à 4 volumes. *Voir* p. 310.

tion a lieu dans l'intérieur du corps; la quantité totale de chaleur dégagée demeure donc la même que si l'oxygène libre agissait directement. Mais cette quantité se partagera en deux portions, fort distinctes par leur localisation :

L'une étant dégagée au moment du contact du sang avec l'air, dans les capillaires du poumon;

L'autre, au contraire, étant développée dans l'épaisseur des tissus, au lieu même des métamorphoses consécutives, voire même en plusieurs lieux successifs, si ces métamorphoses ne produisent pas du premier coup une combustion complète.

On vient de voir combien est grand ce premier dégagement de chaleur; il semble donc que la température des poumons devrait en être affectée notablement. Mais, en réalité, cette chaleur dégagée dans les poumons n'en surélève pas sensiblement la température; attendu qu'elle est compensée sur place par la chaleur absorbée au moment où l'acide carbonique se dégage, sous un volume gazeux à peu près égal à celui de l'oxygène absorbé. Cette dernière quantité avait d'ailleurs été dégagée en plus dans les tissus, sur le lieu même de l'oxydation.

Il y a donc là des compensations locales, qui peuvent se faire en des endroits très-divers et suivant des proportions fractionnées très-inégales. En effet, tandis que l'oxygène agit dans les tissus à l'état déjà condensé, les produits de l'oxydation locale sont la plupart distincts de l'acide carbonique et naturellement liquides.

Rappelons d'ailleurs que ces résultats sont relatifs aux dégagements locaux de chaleur, mais sans influence sur les quantités totales de chaleur produites par l'animal, puisque celles-ci sont rapportées à l'oxygène et à l'acide carbonique.

II. — *Oxydations directes et complètes.*

J'entends par là les oxydations effectuées par l'oxygène

libre, et capables de transformer complétement le composé organique en eau et en acide carbonique.

2 équivalents d'oxygène, O^2, combinés avec :

Le carbone, $\frac{1}{2}C^2$, pour former l'acide carbonique, dégagent................................	47000 cal.
L'hydrogène, H^2, pour former l'eau, dégagent....	69000
L'acide formique, $C^2H^2O^4$, pour former l'eau et l'acide carbonique, dégagent..................	96000
Le cyanogène, $\frac{1}{4}C^4Az^2$, pour former l'azote et l'acide carbonique, dégagent........	67000
L'acide oxalique, $C^4H^2O^8$, pour former l'eau et l'acide carbonique, dégagent..................	54000
L'alcool, $\frac{1}{6}C^4H^6O^2$, pour former l'eau et l'acide carbonique, dégagent.......................	53000

On voit que l'oxydation complète d'un composé organique, par une même quantité d'oxygène, peut fournir jusqu'au double de la chaleur de combustion du carbone.

Cependant, dans la plupart des cas usuels, elle donne naissance à une quantité comprise entre 50 et 55000 calor. Voici, par exemple, quelques chiffres relatifs à la série des acides gras :

L'acide acétique, $C^4H^4O^4$, en fixant $4.O^2$, dégage...	4×55000
L'acide butyrique, $C^8H^8O^4$, en fixant nO^2, dégage.	$n \times 50000$
L'acide valérique, $C^{10}H^{10}O^4$, dégage............	50500
L'acide margarique, $C^{32}H^{32}O^4$, dégage.........	52000

Tous ces nombres s'écartent peu de........ 52000 qui répond à

$$\frac{C^2H^2 + O^6}{3},$$

C^2H^2, différence homologue, représentant 157000 envir.

Si l'on aime mieux, on peut rapprocher ces nombres du chiffre.................................. 54000 qui répond aux éléments

$$\frac{C^2 + H^2 + O^6}{3}.$$

Les nombres sont à peu près les mêmes pour les acides très-oxygénés (acétique, oxalique), et pour les acides gras proprement dits, contrairement à une opinion assez accréditée.

III. — *Oxydations incomplètes.*

Je distinguerai :

1° L'oxydation successive d'un même composé avec production de dérivés contenant autant de carbone dans leur équivalent;

2° L'oxydation comparée de toute une famille homologue, avec production de termes homologues, contenant autant de carbone que le générateur dans leur équivalent;

3° L'oxydation partielle d'un composé, avec production d'acide carbonique et d'un nouveau composé organique, plus simple que le premier.

1. *Oxydation successive d'un même composé.* — Tant que la proportion du carbone ne change pas dans l'équivalent du corps sur lequel on opère, la quantité de chaleur dégagée par son oxydation successive est proportionnelle à l'oxygène fixé (1).

L'alcool, $C^4H^6O^2$, en fixant O^2, de façon à se transformer en aldéhyde, $C^4H^4O^2$ (production d'eau), dégage environ.	* 54000
L'aldéhyde, $C^4H^4O^2$, en fixant O^2, de façon à se changer en acide acétique, $C^4H^4O^4$ (sans production d'eau),.	56000
L'alcool, $C^4H^6O^2$, en fixant $5O^2$, de façon à se changer en acide oxalique, $C^4H^2O^8$ (production d'eau),....	5×53000

La formation de l'eau libre, ou son absence, paraît avoir peu d'influence sur ces résultats, comme le prouvent les chiffres ci-dessus.

2. *Oxydation d'une famille homologue, sans perte de carbone.* — Lorsqu'on oxyde des corps homologues de plus en plus condensés, la chaleur dégagée au début de l'oxydation et pour une même quantité d'oxygène fixé, est d'au-

(1) *Voir* p. 334.

tant plus considérable que l'équivalent est plus élevé. En effet :

Alcool méthylique, $C^2H^4O^2 + O^4$, dégage....	2×37000
Alcool ordinaire, $C^4H^6O^2 + O^4$, dégage......	2×53000
Alcool amylique, $C^{10}H^{12}O^2 + O^4$, dégage.....	2×65000
....	....
Alcool éthalique, $C^{32}H^{34}O^2 + O^4$, dégage.....	2×90000

Ainsi une même quantité d'oxygène, en se fixant sur des corps tels que des alcools, pour les transformer en acides correspondants, sans changer le nombre d'équivalents du carbone, dégage des quantités de chaleur qui varient dans des limites fort étendues, savoir : 37000 et 90000.

Le dernier chiffre, qui répond à l'oxydation d'un corps gras véritable, est presque double de celui qui répond au carbone libre. C'est là un résultat fort intéressant, en raison de la présence des corps gras dans l'économie.

En rapprochant les deux ordres de résultats précédents, on voit que la fixation de O^2 sur un principe carboné, qui se transforme en un autre sans perte de carbone, peut dégager des quantités de chaleur très-variables, suivant les séries que l'on envisage.

Dans la série méthylique, O^2 fixé, dégage...	38 à 40000
Dans la série éthylique..................	53 à 56000
Dans la série éthalique (corps gras) jusqu'à.	90000

Ainsi la quantité de chaleur fournie par la fixation d'une même quantité d'oxygène sur un corps gras est d'autant plus grande, pour les premiers équivalents d'oxygène fixés, que la molécule du corps gras lui-même est plus condensée.

Mettons en regard de ces chiffres le suivant, qui représente l'exemple jusqu'ici unique d'une absorption de chaleur, corrélative d'une fixation d'oxygène. Il s'agit de la combinaison de O^2 avec $(C^2 + H^2O^2)$, c'est-à-dire de la production d'acide formique, $C^2H^2O^4$, laquelle semble ré-

pondre, avec ces éléments, à une *absorption* de 2000 calories.

3. *Oxydation partielle, avec production d'acide carbonique.* — On a vu que la production de l'eau libre exerce peu d'influence sur les chaleurs d'oxydation dans une même série. Il en est tout autrement de la combustion partielle du carbone, avec production d'acide carbonique.

Soit, par exemple, la transformation d'un corps par oxydation dans un homologue inférieur, genre d'oxydation si commun dans les réactions de laboratoire, et auquel on a souvent attribué un rôle en Chimie physiologique.

Tantôt cette transformation donne lieu à un dégagement de chaleur à peu près constant, et voisin de 157000 calories, pour une même quantité d'oxygène $3O^2$ fixé, de façon à produire la quantité d'acide carbonique et d'eau, $C^2O^4 + H^2O^2$, qui répond à la combustion de la différence homologue, C^2H^2. C'est ce qui arrive, par exemple, dans la transformation des alcools homologues, $C^{2n}H^{2n+2}O^2$, les uns dans les autres.

Tantôt, au contraire, et ce cas est intéressant comme applicable aux acides gras, tantôt la chaleur dégagée par les oxydations successives va en décroissant, depuis les acides gras proprement dits jusqu'à l'acide acétique et à l'acide formique. Ainsi, par exemple :

La transformation de l'acide margarique, $C^{32}H^{32}O^4$, en acide butyrique, $C^8H^8O^4$, absorbe $36 \times O^2$, brûle $12C^2H^2$, produit $12C^2O^4 + 12H^2O^2$, et dégage 12×156000 calories.

Celle de l'acide butyrique, $C^8H^8O^4$, en acide acétique, $C^4H^4O^4$, absorbe $6O^2$, brûle $2C^2H^2$, et dégage 2×143000.

Enfin, celle de l'acide acétique, $C^4H^4O^4$, en acide formique, $C^2H^2O^4$, absorbe $3O^2$, brûle C^2H^2 et dégage 114000 calories.

Tous ces faits montrent combien il est essentiel d'envisager les oxydations réelles, telles qu'elles se manifestent sur les principes eux-mêmes, au lieu de rapporter les résultats bruts aux éléments, comme on l'a fait jusqu'à présent.

§ II. — Production de l'acide carbonique par oxydation.

Elle répond toujours à un dégagement de chaleur. Distinguons les phénomènes relatifs à une oxydation complète et ceux qui concernent une oxydation incomplète.

I. — *Oxydations complètes.*

Voici divers chiffres, tous relatifs à la formation de 44 grammes = C^2O^4, d'acide carbonique :

Carbone libre, $C^2 + O^4$, dégage........	94 000 calories.
Oxyde de carbone, $C^2O^2 + O^2$, dégage.	69 000
Acide formique, $C^2H^2O^4$, dégage	96 000
Gaz des marais, C^2H^4, dégage.........	210 000
Gaz oléfiant, $\frac{C^4H^4}{2}$, dégage...........	160 000
Cyanogène, $\frac{C^4Az^2}{2}$, dégage...........	135 000

On voit que la production d'une même quantité d'acide carbonique, par oxydation, dégage des quantités de chaleur qui varient de 69000 à 210000, c'est-à-dire de 1 à 3.

Ces variations dépendent, dans la plupart des cas, de la proportion d'oxygène consommé, laquelle varie selon que l'on s'adresse

à un corps déjà oxydé (oxyde de carbone + O^2) ;
à un corps exempt d'oxygène (carbone + O^4) ;
ou bien enfin à un corps hydrocarboné (gaz oléfiant + O^6, gaz des marais + O^8), etc., etc.

Mais la quantité de chaleur développée peut aussi être fort différente pour une même quantité d'oxygène consommé, une même quantité d'acide carbonique étant produite, comme le prouve la combustion de l'oxyde de carbone, comparée à celle de l'acide formique, et celle du carbone, comparée à celle du cyanogène. Nous reviendrons sur ce point.

Il est intéressant de comparer la chaleur produite par

l'oxydation des acides gras, lors de la formation d'une même quantité d'acide carbonique, C^2O^4.

Acide formique, $C^2H^2O^4$	96000
Aide acétique, $\frac{C^4H^4O^4}{2}$	105000
Acide butyrique, $\frac{C^8H^8O^4}{4}$	124000
Acide valérique, $\frac{C^{10}H^{10}O^4}{5}$	131000
Acide margarique, $\frac{C^{32}H^{32}O^4}{16}$	149000

Ces nombres montrent que, dans la série des acides gras, l'oxydation, en donnant naissance à une même quantité d'acide carbonique, produit des quantités de chaleur de plus en plus considérables, à mesure que l'équivalent s'élève. Pour l'acide margarique, le chiffre est supérieur de moitié à celui du carbone. Un tel effet résulte à la fois de la proportion décroissante (comme poids absolu) de l'oxygène dans les acides gras, et de la combustion de l'hydrogène. La limite serait 157000, quantité de chaleur qui répond à C^2H^2.

II. — *Oxydations incomplètes.*

On peut citer les résultats obtenus lorsqu'un corps se transforme par oxydation dans un homologue inférieur; je renverrai à cet égard aux chiffres de la page 450.

§ III. — Production de l'eau par oxydation.

I. — *Oxydations complètes.*

En produisant H^2O^2 :

L'hydrogène, H^2, fixe O^2 et dégage	69000 calories.
Le gaz des marais, $\frac{C^2H^4}{2}$, fixe O^3 et dégage..	105000
L'alcool, $\frac{C^4H^6O^2}{3}$, fixe O^4 et dégage.......	107000
Le gaz oléfiant, $\frac{C^4H^4}{2}$, fixe O^6 et dégage.....	167000

Les carbures moins hydrogénés produiraient encore davantage. Parmi les acides gras :

L'acide formique, $C^2H^2O^4$, fixe O^2 et dégage.... 96000

L'acide acétique, $\frac{C^4H^4O^4}{2}$, fixe O^4 et dégage.... 105000

L'acide stéarique $\frac{C^{36}H^{36}O^4}{18}$, fixe $O^{5,8}$ et dégage.. 153500

La limite, dans cette série, serait 157 000 pour H^2O^2 produit.

La diversité de ces nombres résulte à la fois de la combustion simultanée du carbone et de la préexistence de l'oxygène dans le composé.

II. — *Oxydations incomplètes.*

Tantôt l'hydrogène seul est brûlé, le carbone se retrouvant en entier dans le nouveau composé :

L'alcool, $C^4H^6O^2$, devenant aldéhyde, $C^4H^4O^2$, fixe O^2, produit H^2O^2 et dégage environ................ 53 000

L'alcool, $C^4H^6O^2$, devenant acide acétique, $C^4H^4O^4$, fixe $2O^2$, produit H^2O^2 et dégage................ 111 000

L'alcool, devenant acide oxalique $\frac{C^4H^2O^8}{2}$, fixe $2\frac{1}{2}O^2$, produit H^2O^2 et dégage........................ 133 000

Ces nombres sont proportionnels à l'oxygène fixé.

Tantôt le carbone et l'hydrogène sont brûlés à la fois, comme il arrive dans la transformation d'un homologue en ses homologues inférieurs. Je renverrai à la page 450.

§ IV. — **Production de l'acide carbonique par dédoublement.**

1. On a admis en général que le carbone et l'oxygène fournis par des composés organiques tout formés, ne produisent pas de phénomènes calorifiques sensibles, en donnant lieu à l'acide carbonique.

Cette conclusion n'est vraie que pour certains corps, tels

que l'acide acétique, dont la décomposition en acide carbonique et gaz des marais,

$$C^4H^4O^4 = C^2O^4 + C^2H^4,$$

ne donne lieu à aucun effet calorifique tranché. Mais elle est inexacte dans la plupart des cas.

2. Tantôt la production de l'acide carbonique, par dédoublement, répond à un dégagement de chaleur. Ainsi, dans la fermentation alcoolique, la glucose dégage environ 35000 calories, pour chaque équivalent d'acide carbonique (C^2O^4) formé,

$$C^{12}H^{12}O^{12} = 2C^2O^4 + 2C^4H^6O^2.$$

Un chiffre très-voisin de celui-là (1) répond à la production de l'acide carbonique dans la fermentation butyrique,

$$C^{12}H^{12}O^{12} = C^8H^8O^4 + 2C^2O^4 + 2H^2.$$

L'acide formique, en se dédoublant en acide carbonique et hydrogène, réaction que j'ai effectuée directement,

$$C^2H^2O^4 = C^2O^4 + H^2,$$

dégage 27000 calories.

3. Au contraire, l'acide oxalique, en se décomposant en acide carbonique et hydrogène,

$$C^4H^2O^8 = 2C^2O^4 + H^2,$$

absorberait environ 7500 calories pour C^2O^4 produit.

Lorsque le même acide oxalique se dédouble en acide formique et acide carbonique,

$$C^4H^2O^8 = C^2H^2O^4 + C^2O^4,$$

il y a absorption de 42000 calories.

L'acide valérique, $C^{10}H^{10}O^4$, donne aussi lieu à une absorption de chaleur (voisine de 18000 calories) par la réaction suivante :

$$C^{10}H^{10}O^4 = C^8H^{10} + C^2O^4.$$

---

(1) *Voir* p. 399.

Ainsi, la formation de l'acide carbonique par dédoublement peut répondre, soit à une absorption, soit à un dégagement de chaleur. Il n'est donc pas permis de raisonner sur la chaleur qui répond à cette formation, sans en connaître l'origine.

Je ferai encore observer que le contraste entre les résultats fournis par les trois acides homologues : formique, acétique, valérique, s'oppose à ce que l'on puisse regarder de pareilles formations d'acide carbonique comme dues nécessairement à une combustion interne.

V. — Production d'un volume d'acide carbonique égal au volume de l'oxygène absorbé.

Ce cas est très-intéressant, comme se rapprochant des conditions de la respiration animale, et réciproque avec celles de la respiration végétale.

Voici divers exemples :

I. — *Oxydations complètes.*

Carbone $C^2 + O^4 = C^2O^4$ produit........... 94000 cal.

Acide formique et hydrogène $(C^2H^2O^4 + H^2) + O^4 = C^2O^4$.. 165000

Cyanogène $\frac{C^4Az^2 + O^8}{2} = C^2O^4$ produit....... 135000

Acide acétique $\frac{C^4H^4O^4 + O^8}{2} = C^2O^4$ produit... 105000

Glucose $\frac{C^{12}H^{12}O^{12} + O^{24}}{6} = C^2O^4$ produit....... 121000

On voit que le carbone libre est ici le corps qui produit le moins de chaleur, en formant un volume d'acide carbonique égal à celui de l'oxygène absorbé. La glucose, c'est-à-dire le type des sucres et des hydrates de carbone, dont le rôle est si grand dans l'alimentation, produit un tiers plus de chaleur. Avec le cyanogène, corps azoté, l'excès s'élève à près de moitié. Enfin, l'acide formique et l'hydrogène, brûlés ensemble, produisent presque le double du carbone

libre, toujours pour un même rapport entre l'oxygène consommé et l'acide carbonique produit.

II. — *Oxydations incomplètes.*

Des effets analogues pourraient résulter d'une compensation entre deux réactions indépendantes. En effet, diverses réactions peuvent absorber de l'oxygène sans produire d'acide carbonique, la formation des aldéhydes et des acides au moyen des alcools, par exemple; tandis que d'autres réactions peuvent dégager de l'acide carbonique, sans absorber d'oxygène (décomposition par la chaleur des acides formique et acétique; fermentations, etc.).

Deux actions de ce genre peuvent évidemment coexister dans un être vivant et donner lieu à une compensation apparente, l'une des réactions absorbant un volume d'oxygène libre égal au volume d'acide carbonique que l'autre réaction produit. On conçoit également qu'entre deux actions inégales, absorbant toutes deux de l'oxygène et produisant de l'acide carbonique, il se produise une compensation partielle. Il serait facile d'en citer des exemples.

Or, dans cette circonstance, la chaleur dégagée par la résultante des deux phénomènes peut être beaucoup plus variable que dans le cas d'une oxydation produisant directement de l'acide carbonique.

Ainsi, par exemple, 32 grammes d'oxygène, O^4, en s'unissant au carbone libre en présence de l'eau, avec production d'acide formique,

$$O^4 + 2(C^2 + H^2O^2) = 2C^2H^2O^4,$$

absorbent environ...................... 4000 cal.

Un volume égal d'acide carbonique gazeux, C^2O^4, dégagé au même moment par la décomposition de l'acide oxalique,

$$C^4H^2O^8 = C^2H^2O^4 + C^2O^4,$$

absorbe................................ 42000

D'où résulte une *absorption* totale de.... 46000

C'est l'*absorption de chaleur* la plus forte que je connaisse, dans un phénomène comparable par ses effets définitifs (absorption d'oxygène, production d'un égal volume d'acide carbonique) à l'acte respiratoire.

Au contraire, 32 grammes d'oxygène, O^4, en réagissant sur l'alcool éthalique, c'est-à-dire sur un corps gras, avec production d'acide margarique,

$$O^4 + C^{32}H^{34}O^2 = C^{32}H^{32}O^4 + H^2O^2,$$

dégagent.............................. 180000 cal.

Tandis qu'un volume égal d'acide carbonique gazeux, C^2O^4, produit au même moment par la fermentation du sucre de raisin, donne.................. 35000

D'où résulte un *dégagement* total de.... 215000

C'est le maximum que je connaisse : il est plus que double de la chaleur de combustion d'un poids de carbone équivalent, quant à l'oxygène consommé et à l'acide carbonique produit.

Ces exemples expriment des résultats extrêmes. Mais il ne paraît guère douteux que des effets du genre que nous venons d'exposer ne doivent se présenter fréquemment, dans les phénomènes si complexes de la nutrition et de la respiration.

Ils pourront être invoqués, par exemple, pour expliquer la diversité que l'on observe souvent entre les quantités de chaleur et de travail développées par deux êtres vivants, qui absorbent la même quantité d'oxygène et qui produisent la même quantité d'acide carbonique, mais en consommant des aliments différents.

On peut également expliquer par des faits et des considérations de cette nature, comment, avec une même consommation d'oxygène et un même système d'aliments, la chaleur produite dans le corps d'un animal peut varier suivant une proportion considérable, par exemple du simple au double. En effet, je viens de montrer qu'un corps gras

et un hydrate de carbone réunis, c'est-à-dire deux corps de l'ordre des aliments, peuvent dégager 215 000 calories, en fixant 4 équivalents = 32 grammes d'oxygène. Or, si la même quantité d'oxygène avait été employée à brûler complétement une partie du même corps gras, au lieu de lui faire éprouver seulement un commencement d'oxydation, tandis que le sucre eût été évacué sans altération (dans les urines, par exemple), la réaction aurait dégagé seulement 106 000 calories, c'est-à-dire la moitié du chiffre précédent.

L'oxygène consommé est ici le même dans les deux cas; mais la proportion du corps gras transformé est beaucoup plus considérable dans la première réaction que dans la deuxième, et l'acide carbonique produit change dans le rapport de 3 : 2.

Des réactions du même ordre peuvent se développer aux dépens des matériaux mêmes qui constituent le corps de l'animal. Suivant la direction que prendront les phénomènes chimiques accomplis dans l'épaisseur de ses tissus, sous l'influence des agents physiologiques et particulièrement du système nerveux, on pourra donc observer des productions de chaleur, locales ou générales, et de plus inégales, sans que la proportion d'oxygène consommée dans les actes respiratoires éprouve de changement, et parfois même sans variation dans la quantité d'acide carbonique exhalé.

§ VI. — Comparaison avec les calculs ordinaires.

Je viens de discuter les phénomènes d'oxydation, en examinant séparément les effets dus à la fixation de l'oxygène, et ceux qui résultent de la production de l'eau et de l'acide carbonique; je me suis attaché d'ailleurs à l'examen de réactions individuelles et complétement déterminées : c'est la seule marche rigoureuse qui puisse être suivie dans une semblable étude. Cependant, il me paraît utile de

comparer mes résultats avec ceux que l'on a exposés jusqu'à présent, en partant de bases incomplètes. Je vais donc indiquer sommairement les conclusions auxquelles on arriverait, en exécutant ces calculs comme on a coutume de le faire, dans les recherches relatives à la respiration, c'est-à-dire en regardant l'oxygène comme employé à brûler du carbone et de l'hydrogène; le poids du carbone répondrait à celui de l'acide carbonique trouvé, tandis que le poids de l'hydrogène serait supposé proportionnel à l'excès du volume de l'oxygène consommé sur celui de l'acide carbonique produit.

En appliquant cette méthode aux divers acides homologues, depuis l'acide formique et l'acide acétique jusqu'aux acides margarique et stéarique, on trouve que les acides gras, à partir de l'acide butyrique, $C^8H^8O^4$, jusqu'à l'acide stéarique, $C^{36}H^{36}O^4$, dégagent un peu moins de chaleur que celle qui répondrait à l'oxygène consommé et à l'acide carbonique produits. La différence varie entre 2 et 3 centièmes, c'est-à-dire qu'elle est à peu près égale à celle qui existe entre la chaleur de combustion des éléments $C^2 + H^2$ (163 000), et la chaleur moyenne de combustion de la différence homologue C^2H^2 (157000). Dans cette circonstance, l'acide carbonique se rapproche des deux tiers du volume de l'oxygène consommé, rapport remarquable parce qu'il est voisin de celui qui a été trouvé par MM. Regnault et Reiset pour les animaux nourris avec de la viande et pour le chien nourri avec de la graisse.

Au contraire, l'acide acétique et l'acide formique donnent un notable excès de chaleur, comme il résulte d'ailleurs des chiffres donnés plus haut. Avec l'acide formique, l'oxygène consommé est inférieur en volume à l'acide carbonique produit : avec l'acide acétique, les volumes sont égaux et l'excès de la chaleur produite est d'un neuvième environ.

Cet excès est plus grand encore dans la combustion du

sucre, puisqu'il dépasse alors le quart de la quantité de chaleur qui répondrait au volume de l'acide carbonique dégagé : ce dernier est d'ailleurs égal au volume de l'oxygène consommé. Or, la condition précédente (volumes égaux des deux gaz) s'est trouvée réalisée dans la respiration du lapin, du chien, de la poule, nourris d'aliments végétaux, lesquels consistent surtout en hydrates de carbone comparables au sucre (expériences de MM. Regnault et Reiset).

On obtient également un excès de chaleur dans la combustion des corps peu hydrogénés, tels que l'acide formique, déjà cité, l'acide oxalique, l'alcool méthylique, $C^2H^4O^2$, le phénol, $C^{12}H^6O^2$. Avec ces deux derniers, les seuls qui se prêtent à un calcul complet, l'excès est de 5 centièmes environ.

Le même excès s'observe avec le cyanogène et l'acide cyanhydrique, les seuls corps azotés pour lesquels nous possédions les données convenables.

Ce double résultat, relatif aux principes azotés et aux principes peu hydrogénés, paraîtra fort important, si l'on considère que les corps albuminoïdes, c'est-à-dire toute une classe d'aliments, sont précisément des corps dans lesquels le carbone l'emporte de beaucoup sur l'hydrogène, et qui renferment de l'azote.

On voit par là comment la chaleur produite par les animaux, dans les expériences de Dulong et de Despretz, chaleur qui excède d'un dixième environ celle de la combustion des éléments (calculée comme ci-dessus), peut être expliquée par la nature des aliments.

Si l'on compare la puissance calorifique des divers groupes de composés organiques, en tenant compte seulement de l'oxygène consommé et de l'acide carbonique produit par leur combustion complète, on arrive à une opposition singulière entre les corps gras à équivalent très-élevé, et les corps peu hydrogénés et à équivalent faible. Sous le même poids, les corps gras proprement dits

développent plus de chaleur, parce qu'ils consomment plus d'oxygène. Mais, pour un même rapport entre l'acide carbonique et l'oxygène, et plus généralement pour une quantité d'oxygène consommé, l'avantage est tout entier en faveur des corps peu hydrogénés, tels que le sucre, l'acide cyanhydrique, l'acide formique, l'acide acétique. Les corps gras fournissent en général une quantité de chaleur un peu moindre que leurs éléments combustibles; tandis que les autres composés dont je parle, fournissent une quantité de chaleur plus considérable. Il est permis de supposer que ces résultats trouveront leur application dans l'étude de la nutrition.

§ VII. — Hydratation et déshydratation.

Les phénomènes d'hydratation et de déshydratation ont été généralement négligés dans les considérations relatives à la chaleur animale, celle-ci étant attribuée exclusivement à des phénomènes d'oxydation. Or, les faits et les considérations que j'ai développés dans mes *Recherches sur les quantités de chaleur dégagées dans la formation des principes organiques* permettent d'établir que cette opinion est inexacte et qu'une quantité notable de chaleur peut prendre naissance dans un être vivant aux dépens de ses aliments et par des hydratations ou des déshydratations, indépendamment de toute espèce d'oxydation. Le phénomène peut se produire, sans qu'il y ait ni oxygène absorbé, ni acide carbonique produit.

Voici quelques nombres à cet égard : je les donnerai d'abord, puis je montrerai qu'ils peuvent être applicables à la Chimie physiologique.

I. — *Hydratation.*

1. La *fixation des éléments de l'eau* répond à un *dégagement* de chaleur dans la formation de :

L'alcool ordinaire, $C^4H^4 + H^2O^2$.... 13000 calories.
L'alcool amylique, $C^{10}H^{10} + H^2O^2$.. 16000

Il y a également dégagement de chaleur, lorsque l'eau se fixe sur la plupart des éthers à acides organiques, pour reproduire les alcools et les acides. Ce dégagement n'est pas moindre de 3 à 4 centièmes de la chaleur de combustion totale, pour la plupart desdits éthers.

Il en est de même des éthers mixtes, c'est-à-dire formés par l'association de deux corps neutres, tels que les alcools, composés auxquels j'ai assimilé le sucre de canne et l'amidon, la cellulose, dans mes recherches sur les alcools polyatomiques (1).

Enfin, ce résultat paraît également applicable à l'hydratation des corps gras neutres, c'est-à-dire à leur transformation en acide gras et en glycérine, comme j'ai cherché à l'établir pour l'oléine naturelle.

2. Au contraire, il y a *absorption* de chaleur, lorsque le formiate d'ammoniaque se forme à l'aide de l'acide cyanhydrique,

$$C^2AzH + 2H^2O^2 = C^2H^2O^4, AzH^3.$$

De même

L'oxalate d'ammoniaque formé avec le cyanogène absorbe 99000

Il en est probablement de même dans la formation d'un grand nombre de sels ammoniacaux, au moyen des amides correspondants. Rappelons ici que l'urée n'est autre chose que l'amide carbonique, transformable par hydratation en acide carbonique et ammoniaque.

II. — *Déshydratation.*

1. Réciproquement, la *formation de l'eau en nature*, aux dépens de composés organiques préexistants, et sans l'intervention de l'oxygène libre, donne lieu à une *absorption* de chaleur, lors de la production des éthers et des corps azotés que je viens de citer.

---

(1) Voir *Leçons professées devant la Société Chimique de Paris*, en 1862, p. 277, 285 et suivantes.

Le déboublement de l'alcool en eau et en gaz oléfiant,

$$C^4H^6O^2 = C^4H^4 + H^2O^2,$$

répond également à une absorption de 13 000 calories.

Enfin, il y a probablement absorption de chaleur lorsque l'eau prend naissance, en même temps qu'un corps gras neutre, par suite de la combinaison d'un acide gras avec la glycérine.

Tous ces faits concourent à établir que la formation de l'eau dans les êtres vivants, en dehors de l'oxydation directe, c'est-à-dire par dédoublement, ne doit pas être attribuée, en général, à une combustion interne, pas plus que la formation analogue de l'acide carbonique.

2. Il est cependant un certain nombre de cas dans lesquels la déshydratation répond à un *dégagement* de chaleur. Tels sont les suivants :

Formation de l'oxyde de carbone avec l'acide formique.................................. 27000 calories.

Décomposition de divers sels ammoniacaux, tels que le nitrite d'ammoniaque, et sans doute plusieurs autres.

Dédoublement des éthers nitriques, chlorhydriques, de l'acide éthylsulfurique, des éthers formiques, etc.

Les faits que je rappelle ici mettent en évidence toute l'importance calorifique des phénomènes d'hydratation et de déshydratation. Cette considération est d'autant plus essentielle, au point de vue de la chaleur animale, que la plupart des matières alimentaires sont susceptibles de donner lieu à des phénomènes de cette espèce.

On sait, en effet, que les substances alimentaires se rapportent à trois catégories générales :

1° Les substances grasses;

2° Les hydrates de carbone;

3° Les principes albuminoïdes.

Or les principes albuminoïdes sont des amides, et, comme tels, peuvent donner lieu à des phénomènes calorifiques

tranchés, lors de leur hydratation avec dédoublement, ou de leur déshydratation avec combinaison.

Les hydrates de carbone, sucres, amidon, etc., dégagent de la chaleur par leurs seuls dédoublements, indépendamment de toute oxydation.

Enfin les corps gras neutres peuvent aussi produire de la chaleur en se dédoublant et par simple hydratation, comme il paraît arriver sous l'influence du suc pancréatique.

Tous ces faits montrent comment le problème de la chaleur animale doit être généralisé; ils fournissent des données nouvelles, dont le physiologiste et le médecin devront désormais tenir compte. L'idée fondamentale subsiste; mais, comme il arrive toujours dans les sciences, le problème se complique, à mesure que l'on pénètre davantage dans les conditions véritables du phénomème naturel.

SUR L'AVENTURINE A BASE DE CHROME;

Par M. J. PELOUZE.

On sait que le sesquioxyde de chrome communique une couleur verte aux fondants et particulièrement au verre. Le bichromate de potasse jouit de la même propriété, ce qui doit être, puisqu'il se décompose par la chaleur en oxyde de chrome et en chromate neutre de potasse. Ce dernier sel est à son tour décomposé par la silice, d'où résultent de l'oxygène, du silicate de potasse et de l'oxyde de chrome.

Ainsi, en présence de la silice, tout l'acide chromique du bichromate alcalin passe à l'état d'oxyde de chrome qui reste dans le verre.

Si la proportion du sel est petite, le verre est transparent, d'une homogénéité parfaite et d'une couleur verte légèrement jaunâtre.

Si elle est plus forte, dans une certaine mesure, on trouve dans le verre des paillettes de sesquioxyde de chrome.

Mes essais ont été pratiqués avec les dosages suivants, qui ont toujours été les mêmes, la proportion de chromate seule étant variable :

Sable................	250 parties.
Carbonate de soude.....	100 »
Spath calcaire.........	50 »

Premier essai. — Avec 10 grammes de bichromate, le verre fond, s'affine et se recuit bien. Il est homogène, transparent et d'une couleur verte légèrement jaunâtre.

Deuxième essai. — Avec 20 grammes de bichromate, le verre se travaille et se recuit avec la même facilité que le précédent; sa couleur est d'un vert très-foncé; on distingue facilement de petites paillettes de sesquioxyde de chrome.

Troisième essai. — Avec 40 grammes de bichromate, la

fonte est sensiblement plus difficile. Le verre est rempli de cristaux extrêmement brillants.

Toutes les personnes qui ont vu des échantillons de ce verre l'ont comparé immédiatement à l'aventurine de Venise et appelé *aventurine de chrome*, nom que je propose de lui conserver.

Quatrième essai. — Avec 50 grammes de bichromate, la fusion est extrêmement difficile. Le verre est rempli d'une masse confuse de paillettes, et n'a plus l'éclat et la beauté du précédent.

Il résulte de ce qui précède que le meilleur dosage, pour la préparation de l'aventurine de chrome, est le suivant :

Sable....................	250	parties.
Carbonate de soude...........	100	»
Carbonate de chaux..........	50	»
Bichromate de potasse.........	40	»

Le verre qui en résulte contient 6 à 7 pour 100 d'oxyde de chrome dont la moitié à peu près est combinée avec le verre et l'autre moitié reste à l'état de liberté, sous forme de cristaux ou paillettes brillantes.

L'aventurine verte se prépare avec beaucoup plus de facilité que celle de Venise. Elle existe pendant la fusion du verre, tandis que cette dernière ne se forme que pendant le recuit. Je renvoie les personnes que cette question intéresse au travail de MM. Fremy et Clemandot sur l'aventurine artificielle (*Comptes rendus*, t. XXII, p. 341).

L'aventurine au chrome jette des éclats de lumière au soleil et dans les lieux fortement éclairés; sous ce rapport, elle ne le cède qu'au diamant. Elle est plus dure que le verre à vitre qu'elle raye et coupe facilement, beaucoup plus dure surtout que l'aventurine de Venise, et sous ce dernier rapport d'une plus grande valeur.

Au milieu des irrégularités que présentent dans leurs contours les paillettes disséminées dans l'aventurine au

chrome, notre honorable confrère M. Daubrée y a reconnu avec certitude la forme de l'*hexagone régulier*, forme appartenant au système cristallin du sesquioxyde de chrome.

Ces paillettes ont d'ailleurs la plus grande ressemblance avec certaines variétés de fer oligiste en lamelles, telles qu'on en rencontre dans certains gisements, et notamment avec le fer oligiste dit *spéculaire;* or, on sait que le fer oligiste est isomorphe avec le sesquioxyde de chrome.

La couleur de l'aventurine nouvelle est celle du troisième jaune vert, 13 ton du cercle chromatique de M. Chevreul.

Les lapidaires qui ont vu mes premiers échantillons de la nouvelle aventurine et qui en ont taillé quelques-uns s'accordent à dire qu'elle constitue une importante acquisition pour leur industrie.

C'est la raison pour laquelle j'ai cru devoir lire cette Note devant l'Académie et lui donner la publicité de nos *Comptes rendus*.

SUR LA COLORATION DU VERRE PAR LE SÉLÉNIUM;

PAR M. J. PELOUZE.

J'ai constaté, il y a quelques mois (*Comptes rendus*, t. LX, p. 983), que la couleur jaune que prend le verre sous l'influence du charbon, du phosphore, du bore, du silicium, de l'hydrogène et de l'aluminium était due à la présence constante d'un sulfate dans le verre du commerce, et que le verre restait parfaitement incolore, sous l'influence de ces divers métalloïdes, lorsqu'il avait été préparé avec des fondants complétement exempts de soufre.

Dès lors, la coloration dont il s'agit devait être due au soufre exclusivement, et je l'ai démontré en colorant directement le verre pur ou impur avec du soufre ou un sulfure.

Il était curieux de constater si le sélénium, qui a toutes les allures et les analogies possibles avec le soufre, colorerait aussi directement le verre et quelle couleur il lui communiquerait.

J'avais conservé un échantillon de sélénium d'une pureté parfaite que m'avait donné, il y a trente ans, l'illustre auteur de sa découverte.

Je l'ai mêlé à la composition ordinaire du verre au carbonate, et j'ai obtenu une matière parfaitement transparente d'une belle couleur orangée tirant sur le rouge et rappelant certaines variétés de topaze, de grenat issonite et de zircon hyacinthe. (5 rouge orangé $\frac{3}{10}$, 9 ton; M. Chevreul.)

J'ai varié les proportions de sélénium depuis 1 jusqu'à 3 pour 100, et j'ai obtenu une couleur toujours de la même nuance et de la même intensité. Du sélénium acheté dans le commerce m'a fourni le même résultat.

Cette expérience prouve que les analogies connues depuis longtemps entre le soufre et le sélénium se poursuivent dans leur réaction sur les silicates alcalins et terreux, et que ces deux métalloïdes colorent directement le verre.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE

PUBLIÉS A L'ÉTRANGER,

PAR M. WURTZ.

Sur les relations qui existent entre l'alcool isopropylique, le propylglycol et la glycérine; par M. E. Linnemann (1).

On sait qu'en soumettant l'acétone à l'action de l'amalgame de sodium et de l'eau, M. Friedel a réussi à y fixer de l'hydrogène et à convertir l'acétone en un alcool qui présente des relations d'isomérie intéressantes avec l'alcool propylique. M. Friedel est revenu à plusieurs reprises sur l'étude de ce corps et s'est réservé le droit de poursuivre ses recherches. Sans lui laisser le temps de les achever et de les décrire dans un Mémoire détaillé, M. Linnemann a cru devoir s'emparer de ce sujet.

Après avoir décrit le procédé qu'il a employé pour la préparation de l'alcool isopropylique, il rappelle les propriétés de ce corps. Il indique pour son point d'ébullition 83 ou 84 degrés sous une pression de $0^m,739$. Il a trouvé pour sa densité à + 15 degrés le nombre 0,791.

Il décrit plusieurs hydrates de cet alcool et donne quelques indications sur le bromure d'isopropyle (point d'ébullition, 60 à 63 degrés sous la pression de $0^m,739$; densité à $+ 13° = 1,320$); sur l'iodure d'isopropyle (point d'ébullition, 89 à 90 degrés sous la pression de $0^m,735$; densité, 1,70 à + 15 degrés); sur le chlorure d'isopropyle (point d'ébullition, 36 à 38 degrés sous la pression de $0^m,741$; densité à $+ 10° = 0,874$).

En faisant réagir le brome sur l'alcool isopropylique, l'auteur a observé une réaction complexe dont les produits sont le bromure d'isopropyle, le bromure de propylène et des acétones bromées.

Le brome enlève donc de l'hydrogène à l'alcool isopropylique,

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVI, p. 37 (nouvelle série, t. LX); octobre 1865.

avec formation d'acétone et d'acide bromhydrique; l'acétone est ensuite attaquée par le brome. L'acide bromhydrique formé donne, avec un excès d'alcool isopropylique, du bromure d'isopropyle.

En faisant réagir le chlore sur l'iodure d'isopropyle, il a obtenu un produit chloré bouillant de 90 à 170 degrés. En soumettant ce dernier à la distillation fractionnée, il en a séparé un liquide bouillant au-dessous de 130 degrés et un autre bouillant entre 150 et 160 degrés, et offrant la composition et les propriétés de la trichlorhydrine. Point d'ébullition, 154-159 degrés; densité à $+15^o = 1,417$.

Le brome convertit l'iodure d'isopropyle en bromure d'isopropyle, en déplaçant simplement l'iode.

Lorsqu'on fait réagir le brome sur le bromure d'isopropyle

$$C^3H^7Br,$$

on obtient des produits de substitution de ce corps. En chauffant le brome et le bromure avec de l'eau, à 140 ou 150 degrés, dans des tubes scellés, on voit le brome disparaître rapidement. Du produit de la réaction on peut séparer, par distillation fractionnée, le bromure d'isopropyle monobromé

$$C^3H^6Br^2$$

qui bout de 140 à 143 degrés; densité $= 1,954$ à $+15$ degrés. Ce bromure d'isopropyle bromé est identique, d'après l'auteur, avec le bromure de propylène. En le traitant par l'acétate d'argent, il a obtenu un acétate bouillant de 180 à 185 degrés, qu'il considère comme identique avec le propylglycol acétique (l'analyse manque). La potasse alcoolique dédouble le bromure d'isopropyle bromé en acide bromhydrique et en propylène monobromé

$$C^3H^5Br$$

bouillant de 56 à 58 degrés; densité à $13^o = 1,40$.

En traitant ce propylène monobromé par le brome, l'auteur a obtenu le bromure de propylène monobromé

$$C^3H^5Br, Br^2$$

sous forme d'un liquide d'une densité de 2,390 à $+10$ degrés et bouillant de 194 à 196 degrés.

La composition et les propriétés de ce corps démontrent son identité avec le bromure de propylène bromé décrit par MM. Cahours et Wurtz.

Ce dernier corps, lorsqu'on le chauffe de 110 à 120 degrés avec de l'acétate d'argent, donne comme produit principal du propylène dibromé

$$\mathrm{G^3H^5,Br^3 + G^2H^3AgO = AgBr + \underbrace{G^2H^4O^2}_{\text{Acide acétique.}} + \underbrace{G^3H^4Br^2}_{\text{propylène dibromé.}}}$$

Celui-ci bout de 127 à 131 degrés; densité à $+15^\circ = 1,98$. Chauffé avec du sodium, il laisse dégager un gaz fortement odorant, brûlant avec une flamme éclairante et donnant un précipité jaune dans une solution ammoniacale de protochlorure de cuivre. Ce gaz possède, en un mot, toutes les propriétés de l'allylène. En conséquence, l'auteur regarde le propylène dibromé comme identique avec le bromure d'allylène.

Le bromure de propylène bromé, préparé avec le bromure d'isopropyle, se comporte avec l'acétate d'argent comme le véritable bromure de propylène bromé.

L'auteur a entrepris quelques expériences pour décider la question de savoir si le propylène bromé est identique avec le bromure d'allyle. Il n'a point réussi à transformer le propylène bromé en un composé allylique en le chauffant, soit avec le sulfocyanure d'argent ou avec une solution alcoolique de sulfocyanure de potassium, soit avec l'oxyde d'argent et l'eau, soit avec l'oxalate ou l'acétate d'argent.

Il n'est point parvenu, d'un autre côté, à le convertir en iodure d'allyle en le faisant réagir sur l'iodure d'argent ou sur l'iodure de potassium. Ces résultats sont négatifs, mais ils ne tranchent pas définitivement la question de l'identité ou de l'isomérie du bromure d'allyle et du propylène monobromé (1).

L'auteur passe ensuite à l'examen des produits de substitution

(1) Pour décider cette question, il eût fallu préparer le bromure d'allyle avec l'alcool allylique et comparer ce corps avec le propylène bromé.

(A. W.)

du bromure d'isopropyle

$$C^3H^7Br.$$

Il en décrit deux : le bromure d'isopropyle dibromé

$$C^3H^5Br^2Br$$

et le bromure d'isopropyle tribromé

$$C^3H^4Br^3Br.$$

Le premier n'a pas été obtenu à l'état de pureté. Pour le séparer du second, l'auteur a abandonné à l'air pendant quelques semaines, à une basse température, le liquide dont il avait séparé les portions bouillant au-dessous de 180 degrés : une partie s'est vaporisée, et le reste s'est pris en une masse cristalline formée par le bromure tribromé

$$C^3H^4Br^3Br.$$

En comprimant cette masse entre du papier, on en extrait le bromure dibromé

$$C^3H^5Br^2Br$$

qui pénètre dans le papier, dont on peut le séparer à l'aide de la benzine.

Dissous dans l'alcool aqueux et chauffé avec de l'oxyde d'argent, ce bromure

$$C^3H^5Br^3$$

a donné une petite quantité d'un corps que l'auteur considère comme de la glycérine. Il l'a obtenue sous forme d'un sirop brun, qu'il n'a pas analysé. Traitée par l'iodure de phosphore, cette matière sirupeuse a donné de l'iodure d'allyle. Distillée avec le sulfate acide de potassium, elle a donné de l'acroléine.

Le bromure le plus riche en brome

$$C^3H^4Br^3Br = C^3H^4Br^4$$

est solide et se dépose de l'alcool sous forme d'aiguilles blanches. Fondu, il possède une odeur âcre. Il se dissout abondamment dans l'éther, le chloroforme et la benzine. Il est peu soluble dans l'alcool froid. Il fond à 69 degrés. On ne peut le distiller sans qu'il se décompose.

Ce corps diffère par ses propriétés de ses isomères, le bromure

de propylène bibromé (Cahours), le dibromure du glycide dibromhydrique (Reboul) et le tétrabromure d'allylène (Oppenheim).

Après avoir montré comment, par l'alcool isopropylique, on peut passer de l'acétone au bromure de propylène (1), au propylène monobromé, au bromure de propylène bromé, au bromure d'allylène et à l'allylène, l'auteur se demande si l'on pouvait revenir de l'allylène à l'alcool isopropylique et à l'acétone. Il ajoute que si l'on réussissait à combiner l'allylène avec l'acide iodhydrique et à régénérer de l'iodure d'allyle (2), on aurait trouvé le moyen de passer du propylène bromé à l'alcool allylique et à la glycérine.

Transformation de la benzine en hexylène; par M. L. Carius (3).

L'auteur a annoncé, dans une communication antérieure, que la benzine

$$C^6H^6$$

était capable de fixer 3 molécules d'acide hypochloreux pour former la trichlorhydrine phénylénique

$$\left.\begin{matrix} C^6H^6 \\ H^3 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O^3 \\ Cl^3 \end{matrix}.$$

Ce corps est la chlorhydrine d'une matière sucrée

$$\left.\begin{matrix} C^6H^6 \\ H^6 \end{matrix}\right\} O^6$$

---

(1) M. Friedel a démontré que l'alcool isopropylique dégage du propylène par l'action de l'acide sulfurique, réaction qui marque le passage de l'acétone au propylène. On sait, en outre, qu'en traitant l'acétone par le perchlorure de phosphore il a obtenu les chlorures

$$C^3H^5Cl \quad \text{et} \quad C^3H^6Cl^2.$$

Ajoutons que M. Berthelot a observé en 1857 la formation du propylène et de l'hydrure de propyle par l'action de l'acide sulfurique sur l'acétone. (A. W.)

(2) L'allylène se combine en effet avec l'acide iodhydrique, mais le produit est isomérique et non identique avec l'iodure d'allyle (Oppenheim).

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVI, p. 71 (nouvelle série, t. LX); octobre 1865.

que l'auteur en a séparée. Cette matière sucrée, ainsi obtenue par synthèse, et la chlorhydrine elle-même, sont réduites par l'acide iodhydrique, et l'unique produit de cette réaction est l'iodhydrate d'hexylène ou, dans certaines circonstances, l'hexylène lui-même.

$$\left.\begin{matrix} \mathrm{C^6H^6} \\ \mathrm{H^6} \end{matrix}\right\} \mathrm{O^6} + 13\,\mathrm{HI} = \mathrm{C^6H^{12}, HI} + 6\,\mathrm{H^2O} + \mathrm{I^{12}},$$

$$\left.\begin{matrix} \mathrm{C^6H^6} \\ \mathrm{H^3} \end{matrix}\right\} \begin{matrix} \mathrm{O^3} \\ \mathrm{Cl^3} \end{matrix} + 6\,\mathrm{HI} = \mathrm{C^6H^{12}} + 3\,\mathrm{HCl} + 3\,\mathrm{H^2O} + \mathrm{I^6}.$$

Sur la préparation du radical de l'acide benzoïque;
par M. G. Briegel (1).

On peut isoler le benzoyle en faisant réagir le sodium sur le chlorure de benzoyle. A cet effet, on mêle le chlorure avec de l'éther anhydre et on ajoute de l'amalgame de sodium. La réaction commence avec un faible dégagement de chaleur; pour l'achever, il est nécessaire de chauffer au bain-marie. Au bout de vingt-quatre heures on filtre la solution éthérée, on l'agite avec de l'eau pour décomposer un reste de chlorure de benzoyle, et on l'abandonne à elle-même dans un vase bouché, après avoir séparé la plus grande partie de l'éther. Elle laisse bientôt déposer de petits cristaux dont la quantité augmente au bout de quelques jours. On les recueille sur un filtre, on les lave à l'éther froid et on les fait cristalliser au sein de l'éther bouillant. Ces cristaux possèdent la composition du benzoyle

$$\left.\begin{matrix} \mathrm{C^{14}H^{10}O^2} \\ \mathrm{C^{14}H^{10}O^2} \end{matrix}\right\}.$$

Ils constituent de petits prismes incolores, brillants, fusibles à 146 degrés. Ils peuvent être sublimés sans altération. Ils sont peu solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Par ces propriétés, le nouveau corps se distingue du benzile de Laurent, dont le point de fusion est situé entre 90 et 92 degrés et qui est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Ce dernier corps

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXV, p. 171 (nouvelle série, t. LIX); août 1865.

se dissout dans la potasse alcoolique, et les acides séparent de cette solution de l'acide benzilique.

Le benzoyle, au contraire, paraît se dédoubler, par l'action de la potasse alcoolique, en acide benzoïque et en alcool benzylique.

$$\left.\begin{matrix} C^{14}H^5O^2 \\ C^{14}H^5O^2 \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O^2 = \left.\begin{matrix} C^{14}H^5O^2 \\ K \end{matrix}\right\} O^2 + \underbrace{\left.\begin{matrix} C^{14}H^5O^2 \\ H \end{matrix}\right\}}_{\text{Aldéhyde benzoïque.}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} 2(C^{14}H^5O^2) \\ H \end{matrix}\right\}}_{\text{Aldéhyde benzoïque.}} + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O^2 = \left.\begin{matrix} C^{14}H^5O^2 \\ K \end{matrix}\right\} O^2 + \underbrace{\left.\begin{matrix} C^{14}H^7 \\ H \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Alcool benzylique.}}$$

Sur un produit de réduction de l'acide nitrosalicylique; par M. G. Briegel (1).

On sait qu'en faisant réagir l'amalgame de sodium sur l'acide nitrobenzoïque, M. Strecker (2) a obtenu deux nouveaux corps, l'acide azobenzoïque et l'acide hydrazobenzoïque, qui offrent des relations de composition intéressantes avec l'acide nitrogéné dont ils dérivent : le premier prenant naissance par suite de l'élimination pure et simple des 4 équivalents d'oxygène (2 atomes) du groupe AzO^4, le second par l'addition de 1 équivalent d'hydrogène à l'acide ainsi désoxygéné :

$C^{14}H^5(AzO^4)O^4$ acide nitrobenzoïque,
$C^{14}H^5AzO^4$ acide azobenzoïque,
$C^{14}H^6AzO^4$ acide hydrazobenzoïque.

Les formules des deux derniers acides doivent être doublées (3)

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXV, p. 168 (nouvelle série, t. LIX); août 1865.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. II, p. 488.

(3) Voici comment on peut concevoir la formation de ces acides au point de vue de la théorie de la saturation ou de l'atomicité des éléments. Dans

$AzΘ^2$

substitué à H et manifestant par conséquent une atomicité, Az est pentato-

M. Briegel, ayant réduit l'acide nitrosalicyleux isomérique avec l'acide nitrobenzoïque par l'amalgame de sodium, a obtenu un

---

mique. En éliminant

$$O^2,$$

on lui enlève quatre affinités (unités d'affinité). Dans le composé

$$C^7H^5AzO^2$$

l'azote, se trouvant donc dans un état de saturation incomplet, tend à se saturer en se portant sur l'azote d'un autre groupe

$$C^7H^5AzO^2,$$

qui se trouve dans le même état, et l'on peut admettre que les deux atomes d'azote par lesquels les deux molécules sont unies échangent deux affinités, l'azote pouvant se contenter de trois affinités, comme il le fait dans l'ammoniaque. Par une de ses affinités, il est lié au carbone du groupe

$$C^7H^5O^2;$$

par les deux autres, à l'azote de l'autre groupe

$$C^7H^5O^2,$$

comme le montre la formule

$$\left.\begin{array}{l} \overset{'''}{Az}-C^7H^5O^2 \\ \;\, \| \\ \overset{'''}{Az}-C^7H^5O^2 \end{array}\right\} \text{acide azobenzoïque.}$$

Les deux traits d'union verticaux qui unissent les Az dans cette formule indiquent l'échange de quatre affinités. Chacun des traits d'union horizontaux indique l'échange de deux affinités. Mais on conçoit aussi que, dans ces conditions, l'azote puisse fixer 1 atome d'hydrogène dans chacun des deux groupes sans cesser de les joindre :

$$\left.\begin{array}{l} H-\overset{'''}{Az}-C^7H^5O^2 \\ \quad\;\, | \\ H-\overset{'''}{Az}-C^7H^5O^2 \end{array}\right\} \text{acide hydrazobenzoïque.}$$

S'il en fixait 2 atomes, il est clair qu'il perdrait par cela même la propriété de souder les deux groupes, le produit ainsi formé n'étant autre que l'acide amidobenzoïque (benzamique)

$$H^2{=}\overset{'''}{Az}-C^7H^5O^2.$$

Le même point de vue s'applique naturellement aux corps décrits par M. Bilfinger (*voir* le Mémoire suivant), et de plus à l'azobenzide, la benzidine et l'aniline (*voir* p. 479). (A. W.)

acide hydrazosalicyleux formé en vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{C^{14}H^{5}(AzO^{4})O^{4}}_{\text{Acide nitrosalicyleux.}} + Na^{4} + H = \underbrace{C^{14}H^{6}AzO^{4}}_{\text{Acide hydrazosalicyleux.}} + 4NaO.$$

Pour préparer l'acide nitrosalicyleux, il prescrit d'introduire une petite quantité d'acide salicyleux (hydrure de salicyle) dans un grand ballon, d'ajouter de l'acide azotique concentré, en ayant soin de refroidir aussitôt. Souvent la formation de l'acide nitrogéné s'accomplit à froid. S'il n'en était pas ainsi, il serait nécessaire de chauffer pendant quelques instants au bain-marie et de plonger immédiatement le ballon dans l'eau froide. L'acide nitrosalicyleux ainsi obtenu est purifié par cristallisation dans l'alcool. Pour le réduire on ajoute de l'amalgame de sodium à la solution alcoolique. Elle s'échauffe sans dégager de l'hydrogène. Lorsque, la réaction étant terminée, on ajoute de l'acide acétique au liquide, en ayant soin de porter à l'ébullition et d'ajouter une petite quantité d'alcool, il se forme un précipité blanc qu'on recueille sur un filtre et qu'on lave. Ce corps est l'acide hydrazosalicyleux. Il constitue une poudre rouge-brun amorphe, qui ne perd rien de son poids lorsqu'on la chauffe à 100 degrés. Il est presque insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il se dissout dans l'ammoniaque en formant une liqueur d'un rouge brun, que le nitrate d'argent précipite en brun si l'on chauffe, en même temps que de l'argent est réduit.

Sur les acides azodracylique et hydrazodracylique;
par M. E.-A.-O. Bilfinger (1).

Lorsqu'on traite le toluène par l'acide nitrique concentré, il se forme indépendamment du nitrotoluène un acide isomérique avec l'acide nitrobenzoïque, et que MM. Beilstein et Wilbrand ont nommé nitrodracylique. Cet acide est obtenu comme produit accessoire dans les fabriques d'aniline, où l'on traite par l'acide nitrique de la benzine renfermant du toluène.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXV, p. 152 (nouvelle série, t. LIX); août 1865.

Lorsqu'on traite par l'amalgame de sodium une solution concentrée de nitrodracylate de sodium, celui-ci est réduit, et il se forme de l'azodracylate.

La solution colorée en jaune d'or donne, par l'acide chlorhydrique, un précipité volumineux couleur de chair, qu'on lave à l'eau bouillante et qu'on sèche. C'est l'acide azodracylique. Il constitue une poudre amorphe couleur de chair, inaltérable de 100 à 130 degrés, fusible à une température plus élevée, peu soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, soluble dans l'ammoniaque et dans les alcalis caustiques et carbonatés. Sa composition est exprimée par la formule

$$C^{14}H^{5}AzO^{4}.$$

Il est par conséquent isomérique avec l'acide hydrazosalicyleux décrit dans le précédent Mémoire, et avec l'acide azobenzoïque de M. Strecker.

Seulement ce dernier acide retient de l'eau à 100 degrés, tandis que l'acide azodracylique est anhydre.

Lorsqu'on ajoute à une solution bouillante d'azodracylate de soude de la soude caustique, et puis, par petites portions, du sulfate ferreux jusqu'à ce que la liqueur soit décolorée, qu'on filtre et qu'on décompose la liqueur par l'acide chlorhydrique, on obtient un précipité blanc-jaunâtre volumineux d'acide hydrazodracylique. A l'état sec ce corps constitue une poudre couleur de chair, presque insoluble dans l'eau, mais qui se dissout dans l'alcool à l'état humide. Cette solution alcoolique fournit des lamelles cristallines. La composition de l'acide hydrazodracylique est exprimée par la formule

$$C^{14}H^{6}AzO^{4},$$

qui doit être doublée ainsi que la précédente. Les relations de composition qui existent entre les acides nitrodracylique, azodracylique et hydrazodracylique sont donc exactement les mêmes que celles qui unissent leurs isomères, les acides nitrobenzoïque, azobenzoïque, hydrazobenzoïque.

Action de l'amalgame de sodium sur la nitrobenzine; par M. A. Werigo (1).

Lorsqu'on traite la nitrobenzine, en solution alcoolique additionnée d'acide acétique, par l'amalgame de sodium, le corps nitrogené est réduit, selon la réaction découverte par M. Strecker, et le produit principal de cette réduction est l'azobenzide

$$C^{12}H^{10}Az^{2}.$$

Il se forme en outre par une addition d'hydrogène une certaine quantité de benzidine

$$C^{12}H^{12}Az^{2}.$$

L'auteur a constaté que l'azobenzide est capable de fixer directement du brome pour former de la *bibromobenzidine*

$$\underbrace{C^{12}H^{10}Az^{2}}_{\text{Azobenzide.}} + Br^{2} = \underbrace{C^{12}H^{10}Br^{2}Az^{2}}_{\text{Bibromobenzidine.}}.$$

Ce dernier corps est peu soluble dans l'alcool et se dépose sous forme d'aiguilles d'un jaune d'or, fusibles vers 205 degrés et pouvant se sublimer en aiguilles jaunâtres irisées. Ce corps bromé est peu soluble dans l'éther. L'acide sulfurique concentré le dissout à chaud avec une couleur rouge. L'acide azotique fumant le convertit en un produit nitré

$$C^{12}H^{9}(AzO^{2})Br^{2}Az^{2},$$

qui cristallise en aiguilles d'un jaune d'or.

Expérience de cours concernant l'oxydation de l'ammoniaque; par M. Kraut (2).

Dans un vase à précipiter, à fond mince, on introduit une solution aqueuse d'ammoniaque à 20 pour 100. On place le vase sur

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXV, p. 176 (nouvelle série, t. CLXXVI); août 1865.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVI, p. 69 (nouvelle série, t. LX); octobre 1865.

une toile métallique disposée au-dessus d'une lampe, et l'on y suspend une spirale de platine à quinze ou vingt tours, le fil ayant une épaisseur de $0^{mm},5$. Le bout de la spirale n'atteint pas le niveau supérieur du liquide. On fait passer dans celui-ci un courant d'oxygène à l'aide d'un gazomètre auquel on ajoute un tube recourbé qui va plonger au fond du vase. Si maintenant on fait rougir la spirale et qu'on la plonge rapidement dans le vase, on voit aussitôt son incandescence augmenter et le vase se remplir de fumées blanches de nitrite d'ammoniaque, auxquelles succèdent des vapeurs rouges de gaz nitreux; d'un autre côté, les parois du tube adducteur se couvrent d'une croûte blanche de nitrite d'ammoniaque. Si l'on chauffe la solution ammoniacale, le mélange de gaz ammoniac et d'oxygène s'enflamme dans le vase, avec une explosion inoffensive. En même temps la spirale se refroidit au-dessous de la température rouge, mais au bout de quelques instants elle rougit de nouveau et l'inflammation du mélange gazeux se répète. On peut reproduire ces phénomènes autant de fois qu'on le désire. Il est convenable de suspendre le fil de platine à l'aide d'un bouchon long et étroit où il est fixé, et que l'on place transversalement au-dessus de l'ouverture du vase. Les explosions le déplacent quelquefois.

Lorsqu'on fait arriver l'oxygène très-rapidement dans la solution ammoniacale chaude, on voit quelquefois les bulles s'enflammer sous le liquide. L'inflammation est continue et produit le son de l'harmonica chimique, lorsque l'ouverture du tube adducteur est amenée immédiatement au-dessus du niveau du liquide; la flamme oxyammoniacale apparaît alors comme une bulle verte suspendue au bout du tube.

Sur un acide isomérique avec l'acide coumarique; par M. H. Hlasiwetz (1).

L'auteur a montré récemment que l'aloès donne, lorsqu'on le décompose par la potasse, de l'acide paroxybenzoïque et de l'orcine.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVI, p. 31 (nouvelle série, t. LX); octobre 1865.

L'acide paroxybenzoïque est lui-même un produit de la décomposition d'un acide isomérique avec l'acide coumarique, et qu'on peut nommer paracoumarique. On l'obtient facilement en dissolvant l'aloès dans deux fois son poids d'eau chaude, et en ajoutant de l'acide sulfurique étendu, dans la proportion de 20 grammes d'acide pour 500 grammes d'aloès. On fait bouillir la liqueur pendant une heure dans une capsule de porcelaine. Par le refroidissement il se sépare alors une quantité considérable d'une résine poisseuse. La liqueur décantée et passée à travers un filtre mouillé est agitée deux fois avec l'éther, l'éther est distillé et le résidu est abandonné à la cristallisation. Les cristaux déposés et encore souillés de résine sont purifiés par plusieurs cristallisations dans l'alcool faible. Finalement ils sont dissous dans l'eau bouillante.

Le rendement est un peu plus considérable lorsqu'on commence par débarrasser la solution d'aloès chaude de la plus grande partie de la résine par le sous-acétate de plomb, et qu'on ajoute ensuite de l'acide sulfurique. On achève la préparation comme il vient d'être dit. $2^k,5$ ont donné 24 grammes de produit brut.

L'acide ainsi obtenu ne paraît pas préexister dans l'aloès. Il ne se produit qu'à la suite de l'ébullition avec l'acide sulfurique, peut-être par la décomposition d'une glucoside.

L'acide paracoumarique cristallise en petites aiguilles brillantes et friables. Les premiers cristaux sont ordinairement courbes et enchevêtrés les uns dans les autres. L'eau froide en dissout fort peu, l'eau bouillante en prend une plus grande quantité. L'alcool et l'éther le dissolvent abondamment.

Il possède une réaction fortement acide, mais il est presque sans saveur. Il fond entre 179 et 180 degrés. La solution alcoolique donne avec le chlorure ferrique une coloration d'un brun d'or foncé. Elle ne réduit ni le nitrate d'argent ni une solution cupro-potassique, et ne donne pas de précipités avec les sels métalliques.

La composition de l'acide paracoumarique est exprimée par la formule

$$C^9H^8O^3.$$

Il donne de l'acide picrique lorsqu'on le fait bouillir avec de

l'acide nitrique fumant. Fondu avec 3 fois son poids de potasse caustique, l'acide paracoumarique s'oxyde et se convertit en acide paroxybenzoïque

$$C^7H^6O^3.$$

Il est donc à cet acide ce que l'acide coumarique est à l'acide benzoïque.

Note sur l'existence du rubidium, du vanadium, etc., dans le basalte, par M. Th. Engelbach (1).

Les métaux suivants ont été découverts dans le basalte d'Annerod, près de Giessen : *lithium* et *rubidium; cuivre*, 0,104 pour 100; *cobalt, plomb, étain*, traces; *titane;* environ 1 pour 100 d'acide titanique; *chrome* et *vanadium*. Dans deux traitements faits d'après la méthode de M. Wœhler, on a trouvé en moyenne 0,026 pour 100 d'oxyde de chrome pur et 0,012 pour 100 d'acide vanadique pur, se prenant en masse cristalline après le refroidissement. 2 grammes de substance suffisent pour découvrir ces deux métaux, si l'on emploie le procédé suivant : on réduit l'échantillon en poudre fine, on fond avec plusieurs fois son poids de carbonate de soude avec addition d'une trace de salpêtre. On épuise la masse fondue avec de l'eau bouillante, on évapore après avoir ajouté du sel ammoniac pour séparer la silice, on reprend le résidu par l'eau et l'acide chlorhydrique, on réduit par l'évaporation à un petit volume, on ajoute une trace d'hydrogène sulfuré, on filtre, on sursature par l'ammoniaque, et on fait passer un excès d'hydrogène sulfuré. On obtient alors un précipité (*a*) d'oxyde de chrome et une solution rouge-cerise qui renferme du sulfovanadate. Malheureusement, cette solution ne donne pas un spectre d'absorption caractéristique. Le soufre précipité de cette solution par l'acide chlorhydrique présente une teinte brunâtre et donne avec le sel de phosphore la perle caractéristique. Quant au précipité (*a*), on y reconnaît facilement la présence du chrome en le

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXV, p. 123 (nouvelle série, t. LIX); juillet 1865.

fondant avec du borax qui se colore en vert, soit à la flamme oxydante, soit à la flamme réductrice.

L'auteur ajoute qu'il a mis le plus grand soin à s'assurer de la pureté des réactifs, et à constater l'absence de l'acide vanadique dans la soude employée.

Sur le chlorobenzol monochloré; par M. H. Limpricht (1).

Le chlorobenzol monochloré

$$C^7 H^5 Cl^3,$$

que M. Cahours a obtenu en traitant le chlorobenzol par le chlore, bout, d'après M. Limpricht, entre 215 et 218 degrés (2).

Tel est aussi le point d'ébullition de la combinaison

$$C^7 H^5 Cl^3$$

qui résulte de l'action du perchlorure de phosphore sur le chlorure de benzoyle. L'auteur regarde ces deux corps comme identiques, et comme isomériques avec le toluène trichloré qui a été découvert par M. Naquet. Il décrit quelques expériences qu'il a faites avec le corps

$$C^7 H^5 Cl^3$$

(chlorobenzol monochloré), préparé par l'action du perchlorure de phosphore sur le chlorure de benzoyle.

Le sodium n'altère pas le chlorobenzol monochloré à l'ébullition. Le sulfhydrate de potassium le convertit en une huile rougeâtre qui forme avec l'oxyde de mercure une combinaison cristalline. Le gaz ammoniac est sans action sur le chlorobenzol monochloré. Il en est de même d'une solution éthérée d'ammoniaque, même lorsqu'on chauffe à 140 degrés. Chauffé de 130 à 140 degrés avec une solution aqueuse d'ammoniaque, le chlorobenzol se convertit

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXV, p. 80 (nouvelle série, t. LIX); juillet 1865.

(2) D'après M. Cahours, le point d'ébullition de ce corps est situé entre 235 et 238 degrés.

en benzonitrile

$$C^7H^5Cl^3 + AzH^3 = C^7H^5Az + 3HCl.$$

Lorsqu'on mêle des solutions éthérées d'aniline et de

$$C^7H^5Cl^3,$$

et qu'on distille l'éther, il s'accomplit une réaction très-vive, et il reste une masse jaune-rougeâtre résineuse. Elle est formée de chlorhydrate d'aniline et du chlorhydrate d'une base

$$\left.\begin{matrix}(C^6H^5)^2\\ (C^7H^5)'''\\ H\end{matrix}\right\} Az^2.$$

La réaction s'accomplit donc selon l'équation suivante :

$$C^7H^5Cl^3 + 4 \left.\begin{matrix}C^6H^5\\ H\\ H\end{matrix}\right\} Az$$

$$= \left.\begin{matrix}(C^6H^5)^2\\ (C^7H^5)'''\\ H\end{matrix}\right\} Az^2, HCl + 2 \left.\begin{matrix}C^6H^5\\ H\\ H\end{matrix}\right\} Az, HCl.$$

Après avoir lavé cette masse rouge par l'éther, on l'épuise par l'alcool absolu froid qui enlève le chlorhydrate d'aniline, et on dissout ensuite le résidu dans l'alcool absolu bouillant qui laisse déposer par le refroidissement de petites aiguilles incolores. C'est le chlorhydrate

$$C^{19}H^{16}Az^2, HCl.$$

Desséché au-dessus de l'acide sulfurique, il ne perd pas d'eau à 110 degrés. Il est insoluble dans l'éther. Sa solution alcoolique ne donne pas de précipité avec le chlorure de platine, mais le liquide convenablement concentré laisse déposer de petites aiguilles jaunes groupées en mamelons. Lorsqu'on ajoute à cette solution alcoolique de la soude et de l'eau, on obtient un précipité cristallin qui est la base libre. Elle se dépose du sein de l'alcool en petits prismes. Elle est très-soluble dans l'éther. Elle fond à 142 degrés. Son sulfate est sirupeux; son nitrate cristallise.

L'oxyde d'argent sec délayé dans l'éther agit énergiquement sur le composé

$$C^7H^5Cl^3,$$

et le convertit en acide benzoïque anhydre

$$2\,C^7H^5Cl^3 + 3\,Ag^2O = C^{14}H^{10}O^3 + 6\,AgCl.$$

L'alcool absolu chauffé pendant plusieurs heures à 130 degrés avec le composé

$$C^7H^5Cl^3$$

le convertit en acide benzoïque, en chlorure d'éthyle, et en eau :

$$C^7H^5Cl^3 + 3\,C^2H^6O = 3\,C^2H^5Cl + C^7H^6O^2 + H^2O.$$

Une partie de l'acide benzoïque forme de l'éther benzoïque avec l'alcool.

L'éthylate de sodium le convertit en une éthyline

$$\left.\begin{matrix} C^7H^5 \\ (C^2H^5)^3 \end{matrix}\right\} O^3$$

et en chlorure de sodium. La transformation n'est complète qu'au bout de quelques heures, si l'on chauffe au bain-marie :

$$C^7H^5Cl^3 + 3\,C^2H^5NaO = 3\,NaCl + C^7H^5(C^2H^5)^3O^3.$$

Le composé

$$C^7H^5(C^2H^5)^3O^3$$

bout entre 220 et 225 degrés. C'est un liquide incolore doué d'une odeur agréable d'éther benzoïque.

L'auteur a fait réagir le composé

$$C^7H^5Cl^3$$

sur divers sels d'argent. Il a principalement étudié l'action que ce composé exerce sur l'acétate d'argent.

On a laissé le corps

$$C^7H^5Cl^3$$

en contact avec un excès d'acétate d'argent délayé dans l'éther. Au bout d'un mois, le liquide renfermant encore du chlore, on l'a abandonné pendant huit jours avec une nouvelle quantité d'acé-

tate. Filtré, soumis à la distillation, il a laissé un résidu qui a été concentré dans le vide et qui, abandonné à l'air, s'est converti en petits cristaux.

Du liquide passé à la distillation on a séparé de l'acide acétique anhydre, une certaine quantité du corps

$$C^7H^5Cl^3$$

non décomposé, et de l'acide benzoïque anhydre qui a passé au-dessus de 310 degrés. Les cristaux convenablement purifiés ont donné à l'analyse des nombres voisins de ceux qu'exige la formule

$$\left.\begin{matrix}(C^7H^5)''' \\ (C^2H^3O)\end{matrix}\right\}O^2,$$

et l'on peut admettre que cette combinaison acétique a pris naissance en vertu de la réaction suivante :

$$C^7H^5Cl^3 + 3\,C^2H^3AgO^2$$
$$= 3\,AgCl + \left.\begin{matrix}C^7H^5 \\ C^2H^3O\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^2H^3O \\ C^2H^3O\end{matrix}\right\}O.$$

Elle dérive sans doute d'un triacétate correspondant au trichlorure,

$$C^7H^5Cl^3,$$

par l'élimination d'une molécule d'acide acétique anhydre

$$\left.\begin{matrix}(C^7H^5)''' \\ (C^2H^3O)^3\end{matrix}\right\}O^3 = \left.\begin{matrix}(C^7H^5)''' \\ C^2H^3O\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^2H^3O \\ C^2H^3O\end{matrix}\right\}O.$$

Sur les perbromures des acides diazotés; par M. P. Griess (1).

Lorsqu'on ajoute une solution de brome dans l'acide bromhydrique à une solution aqueuse d'acide azotique-diazobenzoïque ($AzHO^3, C^7H^4Az^2O^2$), il se forme un précipité oléagineux dense qui se prend, au bout de peu de temps, en cristaux prismatiques

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXV, p. 121 (nouvelle série, t. LIX); juillet 1865.

jaunes. La composition de ces cristaux répond à la formule

$$C^7H^4Az^2O^2,\ HBr,\ Br^2\ (1).$$

L'alcool bouillant les décompose selon l'équation

$$\underbrace{C^7H^4Az^2O^2,\ HBr,\ Br^2}_{\text{Perbromide.}} = \underbrace{C^7H^5BrO^2}_{\text{Acide bromo-benzoïque.}} + Az^2 + Br^2.$$

La même décomposition s'accomplit avec détonation, lorsqu'on chauffe la combinaison.

L'acide bromobenzoïque ainsi formé est identique avec celui qui prend naissance par l'action du brome sur l'acide benzoïque, ou de l'acide bromhydrique sur l'acide diazoamidobenzoïque.

Il se forme des perbromures isomériques doués de propriétés analogues, lorsqu'on fait réagir la solution de brome sur les acides azotique-diazodracylique et azotique-diazosalylique. Ces perbromures donnent pareillement des acides de la composition de l'acide bromobenzoïque, mais ces acides sont isomériques entre eux et avec ce dernier acide.

Sur la décomposition de l'acide chlorhydrique par le cuivre; par M. C. Weltzien (2).

L'acide chlorhydrique concentré est décomposé lentement par le cuivre très-divisé, avec dégagement d'hydrogène. L'action est plus énergique lorsqu'on dirige un courant de gaz chlorhydrique sur du cuivre chauffé au rouge. Dans les deux cas, il se forme du chlorure cuivreux.

Faits pour servir à l'histoire de la tyrosine; par M. L. Barth (3).

D'après les derniers travaux entrepris sur la constitution de

(1) $C = 12;\ H = 1;\ O = 16.$

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVI, p. 109 (nouvelle série, t. LX); octobre 1865.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVI, p. 110 (nouvelle série, t. LX); octobre 1865.

la tyrosine, ce corps paraît constituer l'acide éthylamidosalicylique :

$$\underbrace{C^7H^6O^3}_{\text{Acide salicylique.}}, \quad \underbrace{C^7H^5(AzH^2)O^3}_{\text{Acide amidosalicylique.}}, \quad \underbrace{C^7H^5(AzH,\ C^2H^5)O^3}_{\text{Tyrosine.}}.$$

Cependant une preuve directe manquait à l'appui de cette manière de voir. On n'a jamais réussi à préparer la tyrosine par voie synthétique, et, d'un autre côté, on n'était pas parvenu à constater la présence de l'acide salicylique parmi les produits de décomposition de la tyrosine. L'auteur a comblé cette dernière lacune. En fondant au creuset d'argent la tyrosine avec 4 fois son poids de potasse, il a constaté un dégagement d'ammoniaque. Après avoir repris la masse par l'eau, sursaturé par l'acide sulfurique, séparé par le filtre une trace d'une matière résineuse et la plus grande partie du sulfate de potasse, il a agité la liqueur avec de l'éther et il a retiré de la liqueur éthérée, non pas de l'acide salicylique, mais son isomère l'acide paroxybenzoïque. On purifie facilement cet acide en le combinant avec l'ammoniaque et en précipitant la solution froide du sel ammoniacal neutre par une solution moyennement concentrée de sulfate de cuivre. Aussitôt la masse tout entière se prend en une bouillie d'aiguilles fines qu'on recueille sur un filtre et qu'on lave à l'eau froide. On en retire l'acide paroxybenzoïque. Cet acide cristallise en belles aiguilles, longues de 2 centimètres, devenant opaques à 100 degrés, fusibles de 208 à 210 degrés, peu solubles dans l'eau froide, très-solubles dans l'eau chaude, dans l'alcool et dans l'éther. Il ne réduit point la solution cupro-alcaline. Il forme des sels caractéristiques lorsqu'on le sature par les carbonates de cadmium, de plomb, d'argent.

Lorsqu'on ajoute un excès d'eau de brome à sa solution, on obtient un précipité floconneux cristallin de phénol tribromé.

D'après cela la décomposition de la tyrosine par la potasse est exprimée par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^9H^{11}AzO^3}_{\text{Tyrosine.}} + H^2O + O = \underbrace{C^7H^6O^3}_{\text{Acide paroxybenzoïque.}} + \underbrace{C^2H^4O^2}_{\text{Acide acétique.}} + AzH^3.$$

La tyrosine paraît donc dériver non pas de l'acide salicylique, mais de son isomère l'acide paroxybenzoïque, et les formules que nous avons indiquées plus haut expriment les relations qui existent entre ces corps. Il en résulte que ce n'est point l'acide salicylique, mais l'acide paroxybenzoïque qui doit servir de point de départ pour la préparation synthétique de la tyrosine.

L'auteur ajoute que la coloration violette que développent les sulfotyrosates en présence des sels ferriques est due à l'acide paroxybenzoïque, qui partage cette propriété avec son isomère l'acide salicylique.

Sur l'acide paroxybenzoïque, produit de décomposition de l'acide anisique sous l'influence de l'acide iodhydrique; par M. C. Saytzeff (1).

Lorsqu'on chauffe, pendant plusieurs heures, l'acide anisique avec une solution concentrée d'acide iodhydrique dans des tubes scellés de 125 à 130 degrés, il se décompose complétement, et l'on voit de l'iodure de méthyle se séparer sous forme d'une huile dense colorée en brun. En même temps il se forme un isomère de l'acide salicylique, l'*acide paroxybenzoïque*

$$\underbrace{C^8H^8O^3}_{\text{Acide anisique.}} + HI = CH^3I + \underbrace{C^7H^6O^3}_{\text{Acide paroxybenzoïque.}}.$$

Pour isoler ce dernier acide, on évapore le contenu du tube, et on purifie les cristaux colorés qui se déposent en les dissolvant à plusieurs reprises dans l'eau chaude avec addition de charbon animal. L'acide paroxybenzoïque cristallise en prismes rhomboïdaux obliques. Il est très-soluble dans l'eau chaude, dans l'alcool et dans l'éther. Il exige, pour se dissoudre, 126 parties d'eau à 15 degrés. Il possède une saveur et une réaction acides. A 100 degrés, il perd de l'eau de cristallisation. Au-dessus de 100 degrés, il commence à se sublimer. L'acide déshydraté fond à 210 degrés,

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXVII, p. 129 (nouvelle série, t. LI).

en éprouvant une décomposition partielle; il se solidifie de nouveau entre 160 et 170 degrés; sa composition est exprimée par la formule

$$C^7H^6O^3 + H^2O.$$

Il est par conséquent isomérique avec l'acide salicylique et avec l'acide oxybenzoïque.

On sait que l'acide salicylique forme des cristaux anhydres, fusibles à 159 degrés.

L'acide oxybenzoïque, que M. Fischer a préparé récemment en décomposant l'acide amidobenzoïque (benzamique) par la vapeur nitreuse, cristallise sans eau, sous forme de petits prismes rectangulaires. Il fond à 200 degrés; il se sublime presque sans altération lorsqu'on le chauffe rapidement dans un tube.

L'acide paroxybenzoïque ne donne pas, avec les sels ferriques, la belle coloration violette caractéristique pour l'acide salicylique. Lorsqu'on le chauffe rapidement dans un tube, il se dédouble, comme ce dernier acide, en acide carbonique et en phénol (hydrate de phényle). Chauffé avec l'acide azotique concentré, il se convertit en un acide nitrogéné.

L'acide paroxybenzoïque est un acide assez énergique. Il forme, avec les alcalis, des sels qui cristallisent difficilement; avec les terres alcalines, les oxydes de zinc et de cadmium, des sels cristallisables. Aucun de ces sels n'est précipité par l'alcool de sa solution aqueuse concentrée. Cette solution donne, avec l'acétate de plomb, un précipité blanc; avec le sulfate de cuivre, un précipité bleu. Tous deux se dissolvent dans l'eau chaude, et s'en déposent par le refroidissement; par une ébullition prolongée, ils se décomposent. Le paroxybenzoate d'ammoniaque donne, avec le chlorure stanneux, un précipité blanc, et avec le nitrate d'argent, un précipité blanc cristallin. Le sel le plus caractéristique de l'acide paroxybenzoïque est celui de cadmium, qui cristallise en gros rhomboèdres.

D'après les recherches qui viennent d'être exposées, on est en droit de considérer l'acide anisique comme l'acide méthylparoxybenzoïque.

Sur l'acide paranitrobenzoïque, nouvel acide isomérique avec l'acide nitrobenzoïque, et sur ses dérivés; par M. G. Fischer (1).

Lorsqu'on agite avec de la soude caustique étendue la nitrobenzine brute préparée par l'action de l'acide nitrique sur la benzine renfermant du toluène, et qu'on neutralise la liqueur alcaline par l'acide chlorhydrique, il s'en précipite des flocons jaunes qui constituent un acide isomérique avec l'acide nitrobenzoïque, et que l'auteur nomme *paranitrobenzoïque*. On le purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau chaude, avec addition de charbon animal. Il ressemble à l'acide benzoïque, mais il possède une teinte jaune.

Sa composition est exprimée par la formule

$$C^7H^5(AzO^2)O^2.$$

L'acide paranitrobenzoïque se dépose en petites lamelles de sa solution aqueuse chaude. Il se sublime en aiguilles fines. Il est très-soluble dans l'alcool, dans l'éther, dans l'eau chaude. Lorsqu'on le chauffe avec une quantité d'eau insuffisante pour le dissoudre, l'excès d'acide ne fond pas, comme on le remarque pour l'acide nitrobenzoïque, mais se coagule en une masse muqueuse. Il fond à 240 degrés, tandis que l'acide nitrobenzoïque fond à 127 degrés.

Tandis que le nitrobenzoate de chaux se présente sous forme d'aiguilles groupées en mamelons et renfermant 2 atomes (1 molécule) d'eau de cristallisation, le paranitrobenzoate cristallise en larges tables volumineuses très-régulières, renfermant 9 équivalents d'eau dont 8 se dégagent dans le vide sec.

Acide paramidobenzoïque. — L'isomérie entre les acides nitrobenzoïque et paranitrobenzoïque semblait indiquer l'existence d'un acide paramidobenzoïque isomérique avec l'acide amidobenzoïque (benzamique). Cet acide existe en effet. Pour l'obtenir, on dirige un courant de gaz sulfhydrique dans la solution ammoniacale froide du paranitrobenzoate d'ammoniaque jusqu'à

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXVII, p. 137 (nouvelle série, t. LI); 1863.

saturation complète. On débarrasse ensuite la liqueur par l'ébullition du sulfure d'ammonium, on filtre, on concentre et on précipite l'acide paramidobenzoïque par l'acide acétique. On le purifie par cristallisation dans l'eau bouillante. Par le refroidissement lent d'une solution pas trop concentrée, il se dépose en longs cristaux brillants, filiformes et entrelacés les uns dans les autres. Il est presque toujours coloré en jaune. Sa composition est exprimée par la formule

$$C^7H^5(AzH^2)O^2.$$

L'acide paramidobenzoïque (parabenzamique) est plus soluble dans l'eau que l'acide paranitrobenzoïque. Il fond à 197 degrés. Il se distingue très-nettement, par sa forme cristalline, de l'acide amidobenzoïque qui se dépose sous forme de petites aiguilles groupées en mamelons. Lorsqu'on fait cristalliser ensemble un mélange des deux acides, chacun d'eux se dépose sous sa forme caractéristique, et il est très-facile de les distinguer l'un et l'autre dans le mélange.

Acides oxybenzoïque et paroxybenzoïque

$$C^7H^6O^3.$$

— Lorsqu'on dissout 1 partie d'acide paramidobenzoïque dans 120 à 150 parties d'eau, et qu'on dirige dans la solution bouillante un courant lent d'acide nitreux (préparé par l'acide nitrique et l'acide arsénieux), il se dégage de l'azote. Lorsque ce dégagement d'azote a cessé, la liqueur a pris une couleur plus foncée et commence à se troubler. On interrompt alors le courant de gaz nitreux et on réduit la liqueur par l'évaporation à la moitié de son volume. On laisse refroidir et on sépare une matière résineuse, puis on achève de concentrer la liqueur. L'acide paroxybenzoïque se dépose alors par le refroidissement en petits cristaux très-colorés. On le purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante, avec addition de charbon animal.

Par ses propriétés cet acide se montre identique avec celui qui a été décrit par M. Saytzeff (*voir* le Mémoire précédent). Il diffère de l'acide oxybenzoïque qui a été obtenu d'abord par M. Gerland. Pour préparer ce dernier acide à l'aide de l'acide

amidobenzoïque, il convient de préparer d'abord la combinaison de celui-ci avec l'acide sulfurique. Ce sulfate forme de beaux cristaux qu'on dissout dans l'eau. Après avoir exactement précipité l'acide sulfurique par la baryte, on filtre et on évapore à cristallisation. On obtient ainsi l'acide amidobenzoïque à l'état de cristaux peu colorés. Pour le convertir en acide oxybenzoïque, on le dissout dans 120 à 150 parties d'eau, on dirige dans la solution du gaz nitreux, et on procède exactement comme on l'a indiqué en traitant de l'acide paroxybenzoïque. L'acide oxybenzoïque se dépose de l'eau chaude sous forme d'une poudre cristalline formée par des tables quadrangulaires microscopiques. Par le refroidissement lent de solutions plus étendues, il se dépose en cristaux groupés en mamelons et très-différents des cristaux d'acide paroxybenzoïque. L'acide oxybenzoïque est d'ailleurs anhydre. Il fond à 200 degrés. Lorsqu'on le chauffe il n'est pas dédoublé en acide carbonique et en phénol, comme ses isomères les acides paroxybenzoïque et salicylique. Il est à remarquer en outre que le sel de cadmium de l'acide oxybenzoïque cristallise en mamelons formés par de petites aiguilles et bien différents des cristaux rhomboédriques du paroxybenzoate de cadmium.

Les recherches précédemment exposées démontrent l'existence de deux séries d'acides isomériques, savoir : d'un côté, les acides nitrobenzoïque, amidobenzoïque, oxybenzoïque; de l'autre, les acides paranitrobenzoïque, paramidobenzoïque, paroxybenzoïque. Pour compléter ces intéressantes isoméries, il resterait à trouver l'acide parabenzoïque isomérique avec l'acide benzoïque.

Sur la carthamine; par M. G. Malin (1).

L'acide paroxybenzoïque, dont il a été question dans les Mémoires précédents, constitue, d'après l'auteur, un produit de dédoublement de la carthamine, matière colorante du carthame. Pour extraire cette substance du carthame on a épuisé cette ma-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVI, p. 115 (nouvelle série, t. LX); octobre 1865.

tière tinctoriale par l'eau froide, on a exprimé fortement et on a fait digérer le résidu pendant quelques heures avec une solution étendue de soude caustique. Le précipité était formé de flocons d'un rouge sale qu'on a jugé inutile de purifier davantage. On a fondu cette carthamine avec trois fois son poids de potasse caustique jusqu'à ce qu'il se manifestât un dégagement d'hydrogène, et qu'une portion de la masse dissoute dans l'eau ne donnât plus de précipité par l'acide acétique. Le tout ayant été dissous dans l'eau, après le refroidissement, on a sursaturé la liqueur alcaline par l'acide sulfurique, on a filtré et on a agité avec de l'éther. La liqueur éthérée a été évaporée, et le résidu a été repris par l'eau. La solution aqueuse a donné par l'acétate de plomb un précipité d'oxalate de plomb, et la liqueur filtrée, débarrassée du plomb par l'hydrogène sulfuré, a fourni par l'évaporation des cristaux d'acide paroxybenzoïque. L'auteur exprime par l'équation suivante le dédoublement de la carthamine sous l'influence de la potasse :

$$\underbrace{C^{14}H^{16}O^{7}}_{\text{Carthamine.}} + O = 2\,\underbrace{C^{7}H^{6}O^{3}}_{\text{Acide paroxybenzoïque.}} + 2H^{2}O.$$

Sur quelques métamorphoses du glycide dichlorhydrique et sur sa transformation en allylène;
par MM. W. Pfeffer et R. Fittig (1).

On a préparé du glycide dichlorhydrique

$$C^{3}H^{4}Cl^{2}$$

selon la méthode de M. Reboul, en décomposant la trichlorhydrine par la soude caustique ajoutée en petits fragments. Le glycide dichlorhydrique absorbe énergiquement le chlore pour former un tétrachlorure

$$C^{3}H^{4}Cl^{4}$$

qui bout à 164 degrés. C'est un liquide incolore, limpide, doué

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXV, p. 359 (nouvelle série, t. LIX); septembre 1865.

d'une odeur pénétrante éthérée. Il est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans l'eau. Sa densité à 17 degrés est égale à 1,496. Il est isomérique avec le dichlorure de dichloracétone ou chloracétone dichlorée

$$C^3H^4Cl^2Cl^2 \text{ (1)}$$

et avec le chlorure de propylène dichloré. Le premier bout à 153 degrés, le second, d'après M. Cahours, de 195 à 200 degrés.

La potasse alcoolique lui enlève ClH comme à ses deux isomères, et le convertit en un corps

$$C^3H^3Cl^3,$$

qui se forme aussi par l'action de l'éthylate de sodium sur le tétrachlorure de glycide

$$C^3H^4Cl^4.$$

On peut envisager le composé

$$C^3H^3Cl^3$$

comme du glycide dichlorhydrique dans lequel H serait remplacé par Cl

$$C^3H^3Cl^3 = C^3H^3Cl, Cl^2.$$

Ce compose bout à 142 degrés et sa densité à 20 degrés est égale à 1,414.

Il constitue une huile incolore douée d'une odeur éthérée agréable et d'une saveur brûlante. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il est isomérique avec l'isotrichloropropylène (2) dont le point d'ébullition est situé 27 degrés plus bas.

Lorsqu'on chauffe le tétrachlorure de glycide

$$C^3H^4Cl^4$$

avec une solution alcoolique saturée de gaz ammoniac, d'abord au bain-marie, puis au bain d'air à 120 degrés, il est attaqué et il

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. V, p. 500.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. V, p. 501.

se forme une base

$$\text{Є}^6\text{H}^7\text{Cl}^4\text{Az}.$$

Pour isoler ce corps on distille le contenu des tubes pour chasser l'ammoniaque et la plus grande partie de l'alcool. On ajoute ensuite de l'eau à ce résidu. Il se précipite une huile qui se dissout aisément dans l'acide chlorhydrique. La solution chlorhydrique, sursaturée par la soude et distillée, laisse passer, avec les vapeurs aqueuses, la base libre sous forme d'un liquide dense oléagineux. La réaction qui donne naissance à ce corps est exprimée par les équations suivantes :

$$\text{Є}^3\text{H}^4\text{Cl}^4 + \text{Az}\text{H}^3 = \text{Є}^3\text{H}^3\text{Cl}^3 + \text{Az}\text{H}^4\text{Cl},$$
$$2\,\text{Є}^3\text{H}^3\text{Cl}^3 + 3\,\text{Az}\text{H}^3 = \text{Є}^6\text{H}^7\text{Cl}^4\text{Az} + 2\,\text{Az}\text{H}^4\text{Cl}.$$

On peut attribuer à la base ainsi formée la constitution exprimée par la formule

$$\text{Az}\left\{\begin{array}{l}\text{Є}^3\text{H}^3\text{Cl}^2,\\ \text{Є}^3\text{H}^3\text{Cl}^2,\\ \text{H},\end{array}\right.$$

et la dénomination de *diallylamine tétrachlorée.*

Elle est voisine, par son mode de formation et sa constitution, de la dibromallylamine

$$\text{Az}\left\{\begin{array}{l}\text{Є}^3\text{H}^4\text{Br},\\ \text{Є}^3\text{H}^4\text{Br},\\ \text{H},\end{array}\right.$$

que M. Maxwell Simpson a obtenue en faisant réagir l'ammoniaque sur le tribromure d'allyle, et qui se forme aussi, d'après M. Reboul, par l'action de l'ammoniaque alcoolique sur le glycide dibromhydrique

$$\text{Є}^3\text{H}^4\text{Br}^2.$$

Récemment précipitée, la diallylamine dichlorée constitue un liquide parfaitement incolore, mais qui se colore par la dessiccation sur l'acide sulfurique. Vers 200 degrés elle se décompose complétement. Elle possède une réaction alcaline. Elle est peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et dans les acides. Les alca-

lis et l'ammoniaque la précipitent de ses solutions salines en flocons blancs qui se réduisent bientôt en un liquide dense. Son chlorhydrate

$$(C^3H^3Cl^2)^2HAz, HCl$$

cristallise en petites aiguilles blanches. Le sel double de platine se présente en prismes rouge-cramoisi, groupés en étoiles. L'oxalate acide

$$(C^3H^3Cl^2)^2HAz, C^2H^2O^4$$

est fort peu soluble dans l'eau, même bouillante.

Le tétrachlorure de glycide et le dichlorure (glycide dichlorhydrique de M. Reboul) sont énergiquement décomposés par le sodium. Pour modérer la réaction, il convient de les mêler avec quatre à cinq fois leur volume des carbures d'hydrogène bouillant de 100 à 120 degrés et provenant de la rectification de la benzine du commerce. On chauffe doucement et l'on dirige les gaz qui se dégagent dans une solution de chlorure cuivreux ammoniacal. La réaction une fois commencée se continue d'elle-même. Il est même nécessaire de refroidir de temps en temps le ballon avec des linges mouillés, de peur que l'expérience ne se termine par une explosion.

La liqueur cuproso-ammoniacale se remplit du précipité jaune caractéristique de l'allylène. Ce précipité étant décomposé par l'acide chlorhydrique, il se dégage du gaz allylène. On l'a dirigé dans du brome et l'on a obtenu le dibromure

$$C^3H^4Br^2$$

bouillant de 130 à 131 degrés. Une portion de ce dibromure a été convertie en tétrabromure. L'identité du gaz dégagé dans la réaction précédemment décrite avec l'allylène a été ainsi démontrée.

Mais cette réaction donne encore naissance à une certaine quantité de propylène qui n'est pas condensé par la solution cuproso-ammoniacale, et qu'on peut absorber par du brome. Le bromure ainsi obtenu bouillait entre 141 et 142 degrés. Le propylène se forme en vertu d'une réaction secondaire, par la fixation sur l'allylène de l'hydrogène provenant de la décomposition d'une trace d'eau.

Le dichlorure de glycide (glycide dichlorhydrique) se comporte avec le sodium métallique comme le tétrachlorure. Il se dégage de l'allylène mêlé de gaz propylène.

La décomposition de ces chlorures offre un double intérêt. En premier lieu, il est très-probable qu'en enlevant, au moyen du sodium, le brome au glycide dibromhydrique

$$C^3H^4Br^2,$$

on dégagerait de l'allylène qui, en fixant de nouveau du brome, se convertirait en un bromure isomérique bouillant à 20 degrés au-dessous du point d'ébullition du glycide dibromhydrique (1).

---

(1) Cette isomérie peut être due à la position différente des atomes de brome par rapport aux atomes du charbon. Et l'on peut rendre compte de ces différences de position en se reportant aux modes de formation de ces composés isomériques. Ils sont indiqués dans les formules suivantes (*) :

```
    H            H             H
    |            |             |
 H-C-O-H      H-C-Br        H-C-Br
    |            |             |
 H-C-O-H      H-C-Br        H-C-Br
    |            |             |
 H-C-O-H      H-C-Br        H-C-
    |            |             |
    H            H
Glycérine.   Tribromhydrine. Glycide dibromhydrique.

    |            |             |
  H-C-H        H-C-          H-C-Br
    |            |             |
  H-C-H        H-C-H         H-C-H
    |            |             |
  H-C-H        H-C-          H-C-Br
    |            |             |
Propylène.   Allylène.   Bromure d'allylène
```

Mais, d'un autre côté, on peut tenter une autre explication de cette isomérie. On peut supposer que lorsque le brome s'ajoute à l'allylène, l'union qu'il contracte avec lui n'est pas aussi intime que celle qui unit les atomes de brome au groupe hydrocarboné dans la tribromhydrine et dans son dérivé, le glycide dibromhydrique, de la même façon que le brome et l'hydrogène, unis à l'amylène sous forme d'acide bromhydrique, n'y adhèrent pas aussi fortement, dans le bromhydrate d'amylène, que le brome ou l'hydrogène correspondants dans le bromure d'amyle. Et de même que le point d'ébullition du bromhydrate d'amylène, formé par synthèse, est inférieur à celui du bromure d'amyle, de même aussi le point d'ébullition du bromure d'allylène

(*) C = 12; H = 1; O = 16.

En second lieu, c'est une circonstance digne de remarque que la dichloracétone dichlorée isomérique avec le tétrabromure de glycide donne néanmoins, comme celui-ci, de l'allylène, lorsqu'on la traite par le sodium; nouvel exemple de ce fait, que des combinaisons isomériques traitées de la même manière peuvent fournir des produits identiques.

Sur quelques dérivés nouveaux de l'acétylène; par M. Max Berend (1).

M. Berthelot a décrit récemment un iodure d'acétylène

$$C^2H^2I^2,$$

et un iodhydrate

$$C^2H^2, HI.$$

On réussit à préparer un tétraiodure

$$C^4H^2I^4,$$

en opérant de la manière suivante.

Dans un ballon spacieux on introduit du bromure d'éthylène et de la potasse alcoolique en quantité suffisante pour lui enlever tout le brome. On chauffe au bain-marie et on dirige les vapeurs qui se dégagent dans un second ballon renfermant de la potasse alcoolique qu'on chauffe, et auquel est adapté un réfrigérant de Liebig ascendant. L'acétylène qui se dégage est reçu dans une solution argentique ammoniacale et y produit un dépôt abondant d'acétylénure d'argent (2). Ce composé (qu'on doit conserver

---

formé par synthèse est inférieur au point d'ébullition du glycide dibromhydrique.

En un mot, l'isomérie dont il s'agit peut être de même nature que celle que j'ai découverte entre les alcools et les pseudoalcools, et peut recevoir la même interprétation. (A. W.)

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXV, p. 257 (nouvelle série, t. LIX); septembre 1865.

(2) Cette méthode est de M. Sawitsch, qu'une mort prématurée a enlevé à la science et à ses amis.

sous l'eau pour éviter le danger d'une explosion spontanée) est agité avec une solution éthérée d'iode, aussi longtemps que celle-ci est décolorée. La liqueur éthérée laisse par l'évaporation des cristaux jaunâtres doués d'une odeur très-irritante, et qui possèdent la composition

$$C^4H^2I^4.$$

Ce tétraiodure

$$\left.\begin{matrix} C^2HI \\ C^2HI \end{matrix}\right\} I^2$$

fond à 74 degrés en se décomposant partiellement. Il est un peu volatil à la température ordinaire.

Il est très-soluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, la benzine, le chloroforme.

Lorsqu'on le chauffe avec la potasse alcoolique, il se dégage une grande quantité d'acétylène. En même temps il se forme une trace d'une huile iodée qui constitue probablement le composé

$$C^2HI.$$

Le brome convertit le tétraiodure

$$C^4H^2I^4$$

en un bromoiodure de carbone

$$C^4Br^2I^2,$$

avec dégagement de gaz bromhydrique et dépôt d'iode. Ce corps forme de beaux cristaux blancs fusibles vers 100 degrés. Il se décompose à une température plus élevée en émettant des vapeurs d'iode. Le bromoiodure est très-soluble dans tous les liquides qui dissolvent le tétraiodure.

Il prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^2HI \\ C^2HI \end{matrix}\right\} I^2}_{\text{Tétraiodure.}} + Br^6 = \underbrace{\left.\begin{matrix} C^2BrI \\ C^2BrI \end{matrix}\right\} IBr}_{\text{Bromoiodure.}} + 2HBr + IBr.$$

Lorsqu'on dirige un courant de gaz nitreux dans une solution éthérée d'iodure d'acétylène, la solution se colore par de l'iode

mis en liberté, et s'éclaircit ensuite de nouveau. L'éther tient en dissolution un composé

$$\left.\begin{matrix} C^2H\,(AzO^2) \\ C^2HI \end{matrix}\right\} I^2,$$

qui cristallise en aiguilles brillantes, et qui est très-peu stable.

L'acétylénure d'argent

$$\left.\begin{matrix} C^2HAg \\ C^2HAg \end{matrix}\right\} + Ag^2O,$$

délayé dans l'eau, est décomposé par le brome avec formation de bromure d'argent. Lorsqu'on distille, il passe sous l'eau deux produits : une huile

$$C^2HBr^3$$

et de beaux cristaux blancs

$$C^2HBr^3,\ HBr.$$

Ces cristaux sont doués d'une odeur agréable. Ils se dissolvent dans l'éther, l'alcool, le sulfure de carbone, le chloroforme, la benzine. Ils fondent vers 42 degrés. Traités par les agents réducteurs, ils régénèrent de l'acétylène.

L'auteur a réussi à préparer un acétylénure d'argent bromé en opérant de la manière suivante. Dans une solution alcoolique bouillante de potasse, il laisse tomber goutte à goutte du bromure d'éthylène bibromé et dirige les vapeurs qui se dégagent dans de l'alcool froid. Celui-ci se charge, comme M. Reboul l'a montré, des composés

$$C^2H^2Br^2,\ C^2H^2 \quad \text{et} \quad C^2HBr.$$

On étend la solution avec de l'alcool et de l'ammoniaque, et l'on y ajoute goutte à goutte une solution ammoniacale de nitrate d'argent. Il se forme d'abord un précipité explosif amorphe, auquel succède un dépôt cristallin. Dès que celui-ci commence à se former, on filtre et l'on achève la précipitation. Le corps ainsi obtenu constitue un bromacétylénure d'argent

$$\left.\begin{matrix} C^2BrAg \\ C^2BrAg \end{matrix}\right\} + AgBr + 4H^2O.$$

Il cristallise en aiguilles brillantes d'un blanc d'argent qui détonent avec violence par le frottement ou au contact d'acides concentrés.

Lorsqu'on agite le bromoacétylénure d'argent avec une solution alcoolique d'iode, l'éther se charge d'un corps bromoiodé qui est probablement identique avec le bromoiodure de carbone

$$C^4Br^3I^3,$$

décrit précédemment.

Recherches sur les composés allyléniques et sur les dérivés de l'allylène; par M. C. Liebermann (1).

Argentallylène et ses produits de substitution. — Lorsqu'on dirige de l'allylène dans une solution ammoniacale de nitrate d'argent, on obtient un précipité blanc, très-léger, altérable à la lumière, comme le chlorure d'argent, difficile à laver, et qui présente à l'état sec la composition

$$C^3H^3Ag.$$

C'est de l'argentallylène, c'est-à-dire de l'allylène dans lequel 1 atome d'hydrogène est remplacé par 1 atome d'argent.

La précipitation de l'allylène par une solution ammoniacale d'argent est plus complète que par la solution cuproso-ammoniacale.

Les acides décomposent le précipité argentique en régénérant l'allylène. Les solutions d'iode et de brome en séparent du bromure ou de l'iodure d'argent. Projeté sur du brome ou sur du perchlorure de phosphore ou d'antimoine, l'argentallylène brûle. Il n'est point explosif, et peut être chauffé à 60 ou 70 degrés sans éprouver une altération sensible.

Lorsqu'on agite l'argentallylène avec une solution d'iode dans l'iodure de potassium, il se forme un corps oléagineux qui passe avec les vapeurs aqueuses et qui constitue l'allylène iodé

$$C^3H^3I.$$

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXV, p. 266 (nouvelle série, t. LIX); septembre 1865.

Sa densité est de 1,7 environ, et son point d'ébullition est situé vers 98 degrés. Il possède une odeur irritante et se dissout aisément dans l'éther, peu dans l'alcool et dans l'eau. Il retient l'iode fortement, et ne possède qu'une faible tendance à l'échanger par voie de substitution. Il peut se combiner avec l'iode pour former une combinaison cristalline

$$C^3H^3I, I^2.$$

Ce dernier corps peut être préparé directement avec l'argentallylène, qu'on agite avec une solution éthérée d'iode, tant que celle-ci se décompose; on ajoute ensuite une quantité d'iode égale à celle contenue dans l'éther, et on abandonne le tout pendant huit jours. Après avoir enlevé l'excès d'iode, en agitant avec la potasse étendue, on sépare la couche éthérée et on chasse l'éther par l'évaporation. Des cristaux se déposent. Ils s'altèrent rapidement à la lumière. Ils fondent à 64 degrés et se décomposent vers 78 degrés. La potasse sèche leur enlève I^2, en régénérant l'allylène iodé

$$C^3H^3I.$$

Le brome se combine à celui-ci avec sifflement et dégagement de chaleur, en formant le composé

$$C^3H^3I, Br^2,$$

qui constitue une huile dense. Lorsqu'on traite l'argentallylène délayé dans l'eau par le brome, on obtient le corps

$$C^3H^3Br, Br^2,$$

qui passe avec les vapeurs aqueuses sous forme d'une huile incolore. Lorsqu'on distille ce dernier bromure, il se décompose en dégageant du gaz bromhydrique et en laissant un résidu brun. En même temps il passe une petite quantité d'une huile limpide, qui paraît être du bibromure d'allylène

$$C^3H^4, Br^2.$$

Dérivés de l'allylène; éther argenté et éthers substitués capables de fixer du brome et de l'iode. — On sait que le bromure de propylène bromé donne, en se dédoublant sous l'influence de

la potasse alcoolique, un corps

$$C^3H^4Br^2.$$

Le tribromure d'allyle, isomérique avec le bromure de propylène bromé, fournit de même un composé

$$C^3H^4Br^2.$$

Mais, sous l'influence prolongée de la potasse alcoolique, celui-ci peut perdre H Br et devenir

$$C^3H^3Br,$$

lequel, réagissant à son tour sur la potasse alcoolique, donne, par la substitution de

$$C^2H^5O$$

à Br, un éther mixte

$$\left.\begin{matrix} C^3H^3 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O,$$

$$C^3H^3Br + \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ K \end{matrix}\right\} O = KBr + \left.\begin{matrix} C^3H^3 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O.$$

Chose curieuse, cet éther possède, comme l'allylène, la propriété de fixer de l'argent par voie de substitution. Pour préparer l'éther argenté

$$\left.\begin{matrix} C^3H^2Ag \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O,$$

il convient de soumettre le tribromure d'allyle à une longue ébullition avec la potasse alcoolique, de distiller ensuite l'alcool, de le mêler avec de l'eau pour en séparer une huile bromée, et d'ajouter ensuite à la liqueur aqueuse une solution ammoniacale de nitrate d'argent. L'éther argenté se précipite sous forme d'une masse volumineuse d'un blanc éclatant.

Examiné au microscope, il ne montre aucune trace de cristaux. Approché d'une flamme, il fond avant de faire explosion, et laisse une substance qui prend feu au contact de l'air en laissant un résidu d'argent. Les acides le décomposent sans effervescence en formant un éther qui apparaît sous forme oléagineuse, et qui s'évapore à la surface du liquide. Ce corps bout à 72 degrés et

est plus léger que l'eau. Il renferme

$$\left.\begin{matrix} C^3H^3 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O.$$

Il représente en quelque sorte de l'allylène

$$C^3H^4$$

dont H a été remplacé par

$$C^2H^5O.$$

Aussi peut-il fixer directement de l'iode comme l'allylène. Comme celui-ci, il peut échanger 1 atome d'hydrogène contre de l'argent. Il précipite la solution argentique; avec le chlorure cuproso-ammoniacal, il donne un précipité jaune comme l'allylène. L'auteur nomme le groupe

$$C^3H^3$$

propargyle, et l'éther

$$C^3H^3,\ C^2H^5O$$

éthylate de propargyle. La combinaison argentique de ce dernier

$$\left.\begin{matrix} C^3H^2Ag \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O$$

se comporte avec l'iode et le brome comme l'argentallylène. L'argent est remplacé par de l'iode, et il se forme une combinaison oléagineuse

$$\left.\begin{matrix} C^3H^2I \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O,$$

qui cristallise à une basse température. A son tour, celle-ci peut fixer de l'iode ou du brome pour former les composés

$$\left.\begin{matrix} C^3H^2I,\ I^2 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O \quad \text{et} \quad \left.\begin{matrix} C^3H^2I,\ Br^2 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O.$$

L'auteur a d'ailleurs réussi à remplacer l'éthyle, dans les composés précédents, par du méthyle, en remplaçant dans la préparation de l'éther argenté la solution alcoolique de potasse par une solution de potasse dans l'esprit de bois (*voir* p. 504).

Les vapeurs dirigées dans la solution ammonio-argentique y

font naître un précipité jaune-citron gélatineux qui représente le *méthylate d'argento-propargyle*

$$\left.\begin{matrix} \text{C}^3\text{H}^2\text{Ag} \\ \text{CH}^3 \end{matrix}\right\} \Theta.$$

Traité par l'iodure ioduré de potassium, celui-ci a fourni, par la distillation, une huile qui se prend en belles aiguilles à une basse température (la substance solide ne fond qu'à + 12 degrés), et qui représente la combinaison

$$\left.\begin{matrix} \text{C}^3\text{H}^2\text{I} \\ \text{CH}^3 \end{matrix}\right\} \Theta.$$

Sur l'oxyammoniaque ou hydroxylamine; par M. W. Lossen (1).

Parmi les produits qui résultent de l'action de l'hydrogène naissant sur l'acide azotique ou les azotates, on a signalé jusqu'ici des composés inférieurs d'oxygène et d'azote ainsi que de l'ammoniaque. Dans certaines conditions, cette réaction donne naissance à un corps dont la composition est représentée par la formule

$$\text{AzH}^3\text{O} \ (2).$$

L'auteur n'a pas encore obtenu ce corps à l'état de pureté, mais à l'état de combinaison saline, car le corps en question joue le rôle de base. Il le désigne sous le nom d'*oxyammoniaque* ou d'*hydroxylamine*.

L'oxyammoniaque se forme par l'action de l'acide chlorhydrique et de l'étain sur le nitrate d'éthyle (éther nitrique). On emploie pour 50 parties d'éther nitrique 120 parties d'étain et 500 parties d'acide chlorhydrique d'une densité 1,12. Le mélange s'échauffe au bout de quelque temps sans qu'il se dégage des quantités notables d'hydrogène. La réaction terminée, on chauffe le liquide pour chasser l'alcool régénéré et, s'il y a lieu, l'excès d'éther nitrique, puis on précipite l'étain par l'hydrogène sulfuré.

---

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouvelle série, t. I, p. 551; novembre 1865.

(2) $H = 1$; $O = 16$; $C = 12$.

La liqueur filtrée fournit par l'évaporation d'abord des cristaux de sel ammoniac, et puis du chlorhydrate d'oxyammoniaque ou d'hydroxylamine. Lorsqu'on fait bouillir le résidu avec de l'alcool absolu, ce dernier sel se dissout et le sel ammoniac reste en grande partie à l'état insoluble. Les dernières traces de ce composé ont été précipitées à l'aide du chlorure de platine avec lequel le chlorhydrate d'oxyammoniaque ne se combine pas. Il se dépose par le refroidissement de la solution alcoolique suffisamment concentrée, et peut être purifié par plusieurs cristallisations.

L'action de l'hydrogène naissant sur l'éther nitrique peut être représentée par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^2H^5AzO^3}_{\text{Ether nitrique.}} + 6H = \underbrace{AzH^3O}_{\text{Oxyammoniaque.}} + H^2O + \underbrace{C^2H^5, HO.}_{\text{Alcool.}}$$

L'analyse du chlorhydrate d'hydroxylamine conduit à la formule AzH^3O, HCl. Ce sel se dépose de sa solution alcoolique en longs cristaux prismatiques analogues à ceux de l'urée. Par l'évaporation spontanée de ses solutions aqueuses, on obtient de grandes tables hexagonales irrégulières. Il ne s'altère point de 100 à 110 degrés. A une température plus élevée, il fond et se décompose avec un vif dégagement de gaz. Ces gaz sont l'azote, l'acide chlorhydrique, auxquels s'ajoutent de la vapeur d'eau et du sel ammoniac.

Le sulfate d'oxyammoniaque est très-soluble dans l'eau. L'alcool le précipite en aiguilles de sa solution aqueuse. Il renferme

$$2AzH^3O, H^2SO^4.$$

L'oxalate se dépose en prismes brillants de sa solution aqueuse concentrée. Il renferme $2AzH^3O, C^2H^2O^4$.

Le phosphate a été obtenu à l'état cristallisé.

Le nitrate a été obtenu sous forme d'un liquide épais soluble dans l'eau et dans l'alcool. Chauffé, il laisse dégager de grandes quantités de bioxyde d'azote

$$AzH^3O + HAzO^3 = 2H^2O + 2AzO.$$

La base qui forme ces différents sels n'a pas pu être isolée de sa solution aqueuse, soit parce qu'elle se décompose facilement,

soit parce qu'elle passe avec les vapeurs aqueuses. Lorsqu'on ajoute de la potasse caustique à une solution concentrée d'un sel d'oxyammoniaque, il se manifeste un vif dégagement de gaz azote, et il se forme de l'ammoniaque

$$3\,AzH^3O = 2\,Az + AzH^3 + 3\,H^2O.$$

On peut obtenir des solutions de la base libre en décomposant le sulfate par une quantité d'eau de baryte exactement suffisante, ou par une solution alcoolique de potasse. Dans ce dernier cas, on précipite le sulfate de potasse par l'alcool. On peut faire bouillir cette solution sans qu'on remarque une décomposition bien manifeste. Lorsqu'on l'évapore, il ne reste rien. Lorsqu'on la distille et qu'on sature le produit par l'acide chlorhydrique, on obtient un mélange de chlorhydrate d'oxyammoniaque et de chlorure d'ammonium.

Le cyanhydrate d'oxyammoniaque serait isomérique avec l'urée. Lorsqu'on évapore une solution d'oxyammoniaque saturée d'acide prussique, il reste un résidu qui n'est point un cyanhydrate, et qui diffère, d'un autre côté, de l'urée.

Lorsqu'on broie du chlorhydrate d'oxyammoniaque avec de l'oxyde cuivrique, on remarque à la température ordinaire un dégagement de gaz où l'on a pu reconnaître la présence du bioxyde d'azote.

